

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

# HYDROLYSE THERMOCHIMIQUE DE LA CELLULOSE ET RÉCUPÉRATION DES ACIDES/BASES UTILISÉS DANS UN CONTEXTE DE PRODUCTION D'ÉTHANOL CELLULOSIQUE

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie chimique

Véronique BERBERI

Jury : Jean-Michel LAVOIE (directeur)  
Esteban CHORNET (co-directeur)  
Gaétan LANTAGNE (co-directeur)  
Jerzy JUREWICZ  
Hubert CABANA



## RÉSUMÉ

L'éthanol produit à partir de céréales entraîne une augmentation de leur prix, le tout ayant un impact négatif sur l'approvisionnement des denrées alimentaires. Or, la production d'éthanol peut aussi être faite à partir de résidus forestiers et de résidus agricoles. Les compagnies désirant produire l'éthanol cellulosique ont de la difficulté à le faire, notamment en raison du coût très élevé du procédé d'hydrolyse de la cellulose (cellulose→glucoses). Une nouvelle technique d'hydrolyse thermochimique de la cellulose conçue conjointement par la compagnie CRB Innovations et la Chaire de recherche en éthanol cellulosique de l'Université de Sherbrooke permettrait peut-être de réduire ce coût, si les produits chimiques utilisés pour cette hydrolyse sont recyclés dans le procédé. L'objectif principal de la recherche est donc la conception d'un procédé permettant l'hydrolyse de la cellulose et le recyclage des produits chimiques utilisés. Le procédé conçu doit être techniquement et économiquement réalisable à l'échelle industrielle.

Le procédé développé dans le cadre de cette recherche implique :

- 1) un fractionnement de la biomasse en ses différents constituants telle qu'en cellulose,
- 2) un prétraitement acide de la cellulose de 1 h avec 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 3) une neutralisation partielle avec hydroxyde d'ammonium,
- 4) une hydrolyse de la cellulose de 75 minutes à 100°C, suivit d'une microfiltration
- 5) l'enlèvement de l'acide sulfurique du filtrat contenant le glucose par adsorption sur résine basique échangeuse d'anion,
- 6) une concentration de l'acide sulfurique par évaporateur par compression mécanique de la vapeur, suivit d'un recyclage de l'acide sulfurique concentré,
- 7) une séparation du glucose et du sulfate d'ammonium par électrodialyse ou par exclusion ionique dans un système de chromatographie par SMB,
- 8) une concentration de la solution de glucose purifiée par osmose-inverse,
- 9) une conversion du glucose en éthanol par des levures en bioréacteur,
- 10) une transformation du sulfate d'ammonium en acide sulfurique et en ammoniac gazeux par pyrolyse, suivit d'un recyclage de l'ammoniac et de l'acide.

Ce procédé permet la récupération d'environ 90 % des produits chimiques tout en évitant la perte de plus de 10% du glucose.

Une deuxième possibilité serait d'utiliser de l'hydroxyde de sodium plutôt que de l'hydroxyde d'ammonium, puis de reformer l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium à partir du sulfate de sodium grâce à une électrolyse membranaire, cette technologie permettant la purification du glucose par le fait même. Cette méthode permet d'obtenir une conversion de la cellulose en glucose et une récupération des produits chimiques semblables à la méthode précédente.

Afin de réaliser ce projet, les différentes techniques de séparation possible ont été déterminées grâce à une revue de la littérature, puis des expérimentations ont permis d'estimer les rendements de séparations ainsi que le coût énergétique associé à chacune des techniques.

Mots-clés : Hydrolyse, Éthanol cellulosique, Électrodialyse, Électrolyse, Exclusion ionique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



# REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier Michel Chornet de la compagnie CRB Innovations et Esteban Chornet de l'Université de Sherbrooke pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce projet de recherche, ainsi que pour leur soutien scientifique.

J'aimerais aussi remercier Jean-Michel Lavoie et Gaétan Lantagne pour leur aide scientifique précieuse. Je remercie Henri Gauvin, Eva Capek-Ménard, Alain Lévesque et Isabelle Arsenault pour leur aide technique au laboratoire. Merci à Frédéric Turcotte et à Marie-Pier Gravel.

Je remercie le Laboratoire des technologies de l'énergie (LTE) pour l'aide au niveau des séparations par électrodialyse et par électrolyse membranaire. Je remercie plus spécifiquement Jean-Noël Cloutier, Raynald Labrecque, Jocelyne Beaudry et Chantal Baril.

De plus, je remercie le FQRNT, le CRSNG, la Chaire industrielle en éthanol cellulosique de l'Université de Sherbrooke et la compagnie CRB Innovations pour leur aide financière.



# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	i
REMERCIEMENTS .....	iii
TABLE DES MATIÈRES .....	v
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	xi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
1.1 Mise en contexte .....	1
1.2 Problématique .....	3
1.3 Définition du projet de recherche .....	3
1.4 Objectifs du projet de recherche .....	4
1.5 Plan du document .....	5
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART .....	7
2.1 Hydrolyse acide de la cellulose .....	7
2.2 Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose .....	11
2.2.1 Nanofiltration .....	12
2.2.2 Extraction du glucose avec solvants et/ou précipitation du sulfate d'ammonium .....	13
2.2.3 Électrodialyse .....	15
2.2.4 Électrolyse membranaire .....	24
2.2.5 Chromatographie par exclusion ionique .....	27
2.2.6 Chromatographie par échange ionique .....	30
2.2.7 Séparation par adsorption de l'acide sur résine échangeuse d'ions .....	31
2.2.8 Séparation par adsorption du glucose sur résine .....	33
2.2.9 Concentration par compression mécanique de la vapeur .....	33
2.2.10 Pyrolyse du sulfate d'ammonium .....	34
2.3 Présentation globale des différentes méthodes de séparation envisagées .....	35
CHAPITRE 3 EXPÉRIMENTATIONS, RÉSULTATS ET ANALYSE .....	39
3.1 Hydrolyse de la cellulose .....	39
3.1.1 Méthode utilisée .....	39
3.1.2 Résultats .....	41
3.2 Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose .....	61
3.2.1 Précipitation du sulfate d'ammonium .....	61
3.2.2 Extraction du glucose avec solvant .....	64
3.2.3 Électrodialyse .....	65
3.2.4 Électrolyse membranaire .....	74
3.2.5 Chromatographie par exclusion ionique .....	81

3.2.6	Séparation par adsorption de l'acide .....	85
3.2.7	Concentration par compression mécanique de la vapeur .....	86
3.2.8	Procédés possibles .....	87
CHAPITRE 4	CONCLUSION .....	89
4.1	Sommaire et contributions .....	89
4.1.1	Hydrolyse de la cellulose .....	89
4.1.2	Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose.....	90
4.2	Travaux futurs.....	91
4.2.1	Hydrolyse de la cellulose .....	91
4.2.2	Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose.....	91
ANNEXES	.....	93
	Liste des essais d'hydrolyse de cellulose réalisés .....	93
	Cellulose Avicel PH-101 .....	93
	Cellulose de peuplier .....	94
	Cellulose de chanvre .....	95
	Cellulose de triticales .....	97
	Calculs de la demande énergétique de l'électrodialyse.....	103
	LISTE DES RÉFÉRENCES .....	107



# LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Procédé de valorisation des composantes de la biomasse lignocellulosique, dont la production d'éthanol cellulosique .....	2
Figure 1.2 : Hydrolyse de la cellulose .....	2
Figure 2.1 : Représentation d'une fibre de cellulose [D'Amour, 2001] .....	7
Figure 2.2 : Mécanisme détaillé de l'hydrolyse acide de la cellulose .....	7
Figure 2.3 : Solubilité du glucose, du sulfate d'ammonium et du sulfate de sodium dans l'eau en fonction de la température .....	14
Figure 2.4 : Électrodialyse conventionnelle .....	15
Figure 2.5: Banc d'essai standard d'électrodialyse à l'échelle laboratoire .....	17
Figure 2.6: Électrodialyse avec membranes bipolaires .....	22
Figure 2.7: Électrolyse membranaire à trois compartiments [N. Tzanetakis <i>et al.</i> , 2002b] .....	24
Figure 2.8 : Système de concentration par CMV industriel de la cie Hadwaco [Bédard <i>et al.</i> , 2002] .....	34
Figure 2.9 : Option de séparation possible (Adsorption de l'acide + Électrodialyse ou Chromatographie) .....	36
Figure 2.10 : Option de séparation possible (Électrodialyse) .....	37
Figure 2.11 : Option de séparation possible (Adsorption de l'acide + Électrolyse membranaire) .....	37
Figure 3.1 : Concentration et quantité de l'acide pendant le prétraitement vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une hydrolyse de 10 min à 121°C dans l'autoclave, avec un ratio molaire $H^+/OH^-$ de 2.3 lors de l'ajout de NaOH 18-23 %, pour une concentration en $H_2SO_4$ lors de l'hydrolyse d'environ 208-267 g/L) .....	42
Figure 3.2 : Schéma représentant probablement l'arrangement entre l'acide sulfurique et l'eau lors de l'étape du gonflement de la cellulose (rouge : oxygène / jaune : soufre / blanc : hydrogène) .....	42
Figure 3.3: Durée du prétraitement vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le prétraitement à 30°C, une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, un ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose sèche de 36, un ratio molaire $H^+/OH^-$ de 2.5 lors de l'ajout de NaOH 20 %) .....	43
Figure 3.4: Ratio molaire $H^+/NH_3$ vs hydrolyse de la cellulose Avicel PH-101, de la cellulose de chanvre et de Peuplier (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 60 min à 100°C, du $NH_3$ 28-30 % comme base et un ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose sèche de 12) .....	44
Figure 3.5 : Ratio molaire $H^+/NH_3$ ou $H^+/OH^-$ vs hydrolyse de la cellulose de triticales et de chanvre (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 30 min à 121°C à l'autoclave et un ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose sèche de 12) .....	45
Figure 3.6 : Ratio molaire $H^+/NH_3$ ou $H^+/OH^-$ vs hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave) .....	46
Figure 3.7 : Concentration en NaOH vs Rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une	

hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, pour une concentration en $H_2SO_4$ de 230 à 279 g/L pendant l'hydrolyse) .....	47
Figure 3.8 : Ratio molaire $H^+/OH^-$ vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, une concentration de NaOH de 40 %) .....	48
Figure 3.9 : Ratio molaire $H^+/OH^-$ vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, pour un ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose de 12) ..	48
Figure 3.10 : Concentration en $H_2SO_4$ lors de l'hydrolyse vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, avec neutralisation partielle avec NaOH) .....	49
Figure 3.11 : Durée de l'hydrolyse et ratio $H^+/OH^-$ vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse à 121°C à l'autoclave, avec un ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose de 12, avec neutralisation partielle avec NaOH 32.8%) .....	50
Figure 3.12 : Température et durée de l'hydrolyse vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le prétraitement de 2 h à 30°C, avec un ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose de 12, avec ratio molaire $H^+/OH^-$ de 2.0, avec neutralisation partielle avec NaOH 32.8 %) .....	51
Figure 3.13: Durée de l'hydrolyse à 100°C vs Rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en $H_2SO_4$ de 72 % pendant le prétraitement de 1-2 h à 30°C, avec un ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose de 36. Dans le cas de l'utilisation de NaOH 20% : ratio molaire $H^+/OH^-$ de 2.5. Dans le cas de l'utilisation de $NH_3$ 28-30% : ratio molaire $H^+/NH_3$ de 1.8.) .....	51
Figure 3.14 : Montage expérimental pour la mesure de la quantité d'énergie dégagée lors de l'hydrolyse de la cellulose .....	57
Figure 3.15 : Analyse par DRX du précipité d'une solution de sulfate d'ammonium et de glucose .....	62
Figure 3.16 : Pourcentage de récupération du glucose lors de la précipitation du sulfate d'ammonium, en ne tenant pas compte du glucose contenu dans le culot humide. ....	63
Figure 3.17 : Représentation du montage d'électrodialyse .....	66
Figure 3.18 : Essai #6 d'électrodialyse: composition du diluat, du concentrat et de l'électrolyte en fonction du temps .....	68
Figure 3.19 : Essai #7 d'électrodialyse: composition du diluat, du concentrat et de l'électrolyte en fonction du temps .....	68
Figure 3.20 : Essai d'électrodialyse #6 : intensité vs temps .....	69
Figure 3.21 : Essai d'électrodialyse #7 : intensité vs temps .....	69
Figure 3.22 : Concentration en acide et en base dans l'anolyte et le catholyte .....	76
Figure 3.23 : Efficacité du courant en fonction de la concentration en acide sulfurique dans l'anolyte .....	76
Figure 3.24 : Montage expérimental utilisé pour les essais d'exclusion ionique et d'adsorption de l'acide sur résine .....	82
Figure 3.25 : Essai 8 d'exclusion ionique avec résine PCR 833 (alimentation : 10 ml composé de 100 g/L sulfate d'ammonium et de 7.5 g/L glucose, débit de 4 ml/min , température de 60°C) .....	83

Figure 3.26 : Essai 4 d'exclusion ionique avec résine UBK 530 (alimentation : 10 ml composé de 100 g/L sulfate d'ammonium et de 7.5 g/L glucose, débit de 3.5 ml/min, température de 60°C).....	83
Figure 3.27: Appareil de concentration par CMV du LTE.....	86
Figure 3.28 : Procédé possible de récupération de l'acide et de la base utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose (Adsorption de l'acide + ED ou Chromatographie par exclusion ionique).....	87
Figure 3.29 : Procédé possible de récupération de l'acide et de la base utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose (Adsorption de l'acide + Électrolyse membranaire).....	88



# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Demande énergétique et paramètres opératoires de l'électrodialyse conventionnelle à l'échelle laboratoire selon la littérature .....	19
Tableau 3-1 : Meilleures conditions d'hydrolyse de la cellulose de triticales (pour un prétraitement standard de 2 h à 30°C avec 72 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , et une hydrolyse de 10 min à 121°C).....	53
Tableau 3-2 : Compositions d'hydrolysats de cellulose de triticales .....	54
Tableau 3-3 : Meilleures conditions d'hydrolyse de la cellulose de chanvre (pour un prétraitement standard de 2 h à 30°C avec 72 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	55
Tableau 3-4 : Résultats des essais de chaleurs dégagées lors de l'hydrolyse de la cellulose .....	59
Tableau 3-5 : Conditions expérimentales des principaux tests d'électrodialyse .....	66
Tableau 3-6 : Demande et coût énergétiques calculés des tests # 6 et 7 d'électrodialyse .....	70
Tableau 3-7 : Coût de la demande énergétique de l'électrodialyse selon l'enlèvement préalable ou non de l'acide avant sa séparation .....	72
Tableau 3-8 : Coût de la demande énergétique de l'électrodialyse selon la quantité d'acide utilisée lors de l'hydrolyse de la cellulose ainsi que selon un enlèvement préalable ou non de l'acide avant sa séparation .....	74
Tableau 3-9 : Calcul du débit théorique d'équivalents par seconde de l'essai d'électrolyse membranaire réalisé .....	77
Tableau 3-10 : Calcul des efficacités de courant cumulatives et non-cumulatives de l'essai d'électrolyse membranaire réalisé .....	77
Tableau 3-11 : Calcul de la demande énergétique de l'essai d'électrolyse membranaire .....	79
Tableau 3-12 : Calcul de la demande énergétique théorique de l'essai d'électrolyse membranaire .....	80
Tableau 3-13 : Conditions expérimentales et résultats des essais d'exclusion ionique .....	84
Tableau 1 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose Avicel PH-101 réalisés .....	93
Tableau 2 : Liste des essais d'hydrolyse de la cellulose de peuplier réalisés .....	94
Tableau 3 : Liste des hydrolyses de cellulose de chanvre réalisée avec NH <sub>3</sub> 28-30% .....	95
Tableau 4 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose de chanvre réalisés avec NaOH .....	96
Tableau 5 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose de triticales réalisés avec NH <sub>3</sub> .....	97
Tableau 6 : Liste des essais d'hydrolyses de cellulose de triticales avec NaOH : .....	99
Tableau 7 : Calcul de la demande énergétique dans le cas des essais d'électrodialyse #6 et 7 .....	103
Tableau 8 : Calcul théorique de la demande énergétique des essais d'électrodialyse #6 et 7 .....	104
Tableau 9 : Calcul de la demande énergétique d'essais d'électrodialyse, pour la séparation d'hydrolysats de cellulose ayant utilisés un ratio massique acide sulfurique/cellulose sèche de 36 lors de l'hydrolyse .....	105
Tableau 10 : Calcul de la demande énergétique de l'essai d'électrodialyse, pour la séparation d'hydrolysats de cellulose ayant utilisés un ratio massique acide sulfurique/cellulose sèche de 24 lors de l'hydrolyse .....	106



# CHAPITRE 1 INTRODUCTION

## 1.1 Mise en contexte

Les énergies renouvelables génèrent de plus en plus d'intérêt au niveau de la recherche et du développement au niveau international. Le remplacement du pétrole par de l'éthanol dans les voitures permet la réduction des gaz à effet de serre (GES), donc la diminution du réchauffement climatique. L'éthanol produit à base de céréales comme le maïs pousse à l'augmentation du prix de cette denrée alimentaire, accentuant les chances de famines dans plusieurs régions du globe [Sun et Cheng, 2002]. Une solution proposée par la compagnie CRB Innovations consiste à utiliser des résidus lignocellulosiques comme matières premières dans la production d'éthanol. En effet, ces résidus sont présents en grandes quantités au Canada, soit environ 116 millions de tonnes par année, dont 25% pourraient être utilisés à cette fin [Lavoie et al., 2011; Wood et Layzell, 2003A; Goyette et Boucher, 2008].

Ce projet de recherche cadre dans un programme de production d'éthanol cellulosique piloté par la Chaire de recherche en éthanol cellulosique de l'Université de Sherbrooke en partenariat avec la compagnie CRB Innovations située à Sherbrooke. Cette compagnie est pionnière en ce qui concerne les procédés de la valorisation de la biomasse lignocellulosique, en production d'éthanol cellulosique. CRB Innovations fait partie des trois compagnies liées par la Chaire industrielle d'éthanol cellulosique de l'Université de Sherbrooke. Le professeur Jean-Michel Lavoie est le titulaire de la Chaire alors que le professeur Esteban Chornet en est le co-titulaire.

CRB Innovations a comme objectif global la valorisation de chacun des composés de la biomasse lignocellulosiques. Voici un schéma présentant cette vision ainsi que les étapes détaillées du procédé d'hydrolyse de la cellulose optimisé dans le cadre de ce projet de maîtrise :

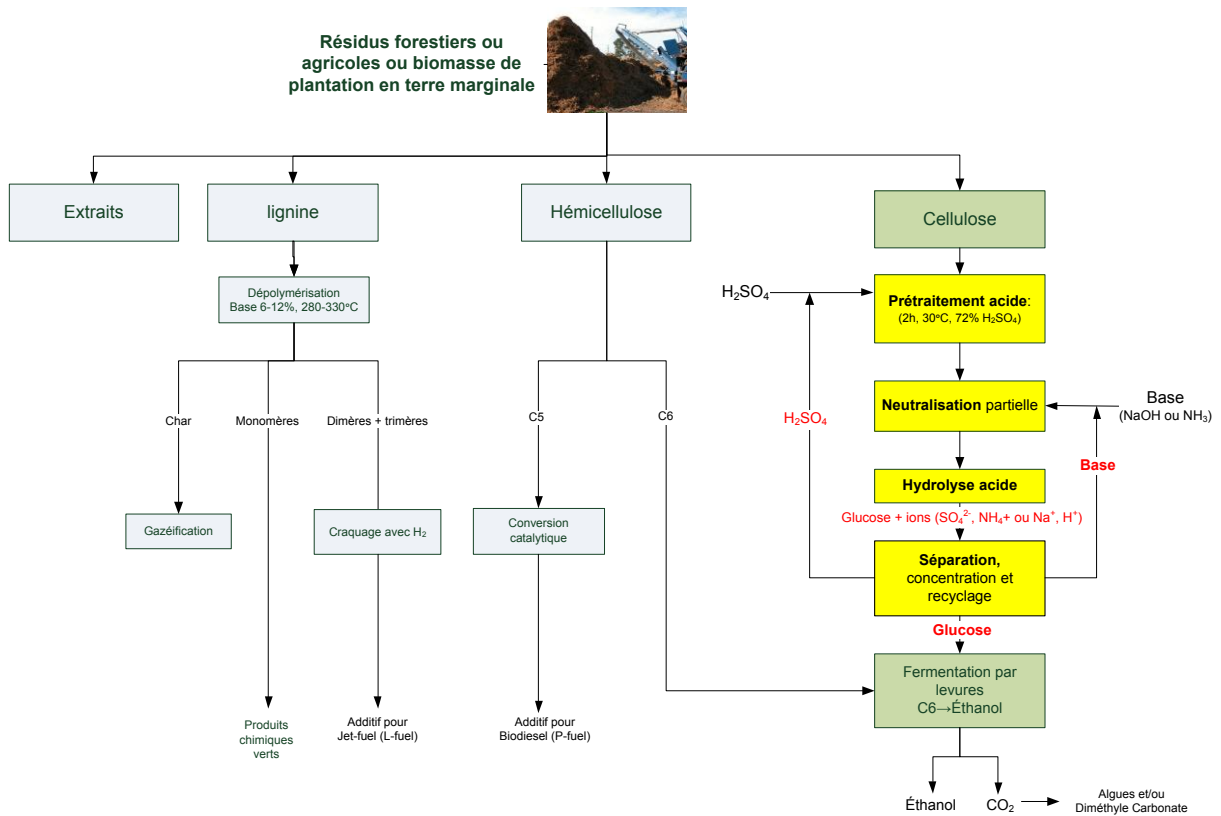


Figure 1.1 : Procédé de valorisation des composantes de la biomasse lignocellulosique, dont la production d'éthanol cellulosique

Les résidus lignocellulosiques sont d'abord fractionnés en leurs différents constituants structuraux tels la cellulose, les hémicelluloses, les extraits et la lignine, selon la méthode FIRSST (Feedstock Impregnation Rapid Sequential Steam Treatment) [Chornet, 2008; Lavoie et al, 2011]. Ce fractionnement est habituellement réalisé par différentes étapes thermochimiques nécessitant entre autres vapeur d'eau et base. La majorité des étapes de fractionnement sont effectuées par vapocraquage (*steam explosion*) et suite à ces traitements, la cellulose, représentant environ 35 à 55 % de la masse anhydre des végétaux, peut être hydrolysée en glucoses :

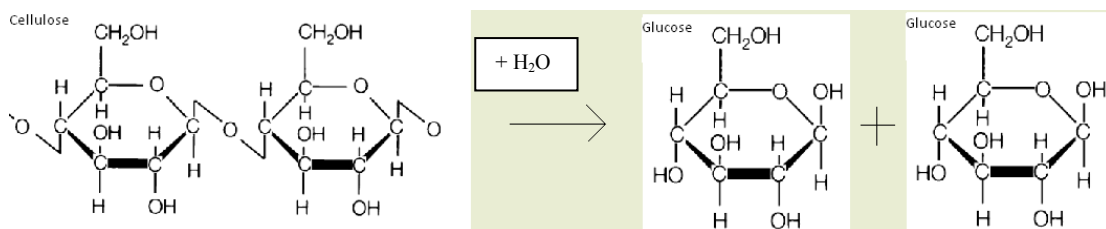


Figure 1.2 : Hydrolyse de la cellulose



La cellulose est un polymère végétal composé de chaînes de monomères D-glucoses liés entre eux par des liens  $\beta(1-4)$ . Les macromolécules sont liées entre elles par des liens hydrogènes, rendant la cellulose très compacte, hydrophobe et résistante aux divers traitements d'hydrolyse. La libération des unités de glucose passe par l'hydrolyse des fonctions acétates de la cellulose. L'hydrolyse peut être réalisée de plusieurs façons, par exemple avec des enzymes ou de l'acide. La réaction d'hydrolyse acide est détaillée à la section 2.1.

Suite à l'hydrolyse de la cellulose, la solution de glucose obtenue puis purifiée est ajoutée dans un bioréacteur contenant des levures. Ces levures métabolisent le glucose et produisent de l'éthanol. Tout comme la cellulose, les hémicelluloses peuvent aussi être dépolymérisées en sucres, puis fermentées en éthanol. Par contre, les hémicelluloses sont composées de différents types de sucres à cinq et à six carbones, contrairement à la cellulose qui ne contient principalement que du glucose (sucre à 6 carbones). Les sucres à cinq carbones ne sont normalement pas transformables en éthanol par les levures communément utilisées dans ce domaine, bien que certaines souches en soient capables.

## 1.2 Problématique

Un des verrous technologiques en ce qui a trait à la production d'éthanol cellulosique est l'hydrolyse de la cellulose. Celle-ci peut être réalisée à l'aide d'un mélange d'enzymes, mais le coût élevé des enzymes ou de leur production combiné à un temps d'hydrolyse d'environ 72 h rend ce procédé assez coûteux [Von Sivers et Zacchi, 1995]. Une deuxième technique connue d'hydrolyse de la cellulose est l'hydrolyse acide. Afin d'obtenir de bons rendements, celle-ci est réalisée avec un acide de Brønsted très concentré tel qu'une solution de 60-90 % massique d'acide sulfurique. Cette méthode est difficilement commercialisable dû, entre autres, au coût élevé de la récupération de l'acide sulfurique [Sun et Cheng, 2002; W. A. Farone et Cuzens, 1996a; Clausen et Gaddy, 1993].

## 1.3 Définition du projet de recherche

CRB Innovations a développé une méthode thermochimique d'hydrolyse de la cellulose impliquant l'utilisation d'acide sulfurique et d'hydroxyde d'ammonium. D'autres types

d'acides ou de bases peuvent aussi être utilisés. Ces produits chimiques se retrouvent sous forme ionique dans l'hydrolysate et doivent être récupérés et recyclés afin de rentabiliser le procédé [Sun et Cheng, 2002; Clausen et Gaddy, 1993; W. A. Farone et Cuzens, 1996b]. De plus, en retirant ces produits de la solution de glucoses, celle-ci est purifiée et peut être fermentée en éthanol par des levures, sans risque d'inhibition de leur métabolisme.

Au sein de l'équipe de recherche, cette thématique fut déjà abordée via plusieurs projets menés par le professeur Esteban Chornet. Le projet actuel tranche toutefois avec les études antérieures, car vise principalement la mise à l'échelle du procédé et l'étude des méthodes de purifications de l'hydrolysate. D'Amour a travaillé sur un modèle réactionnel de la dépolymérisation de la cellulose, mais non sur sa décristallisation [D'Amour, 2001]. Bélanger a travaillé sur l'hydrolyse acide de la cellulose [Bélanger, 2005].

Les travaux actuels ont permis d'optimiser différents paramètres de l'hydrolyse, et ce, avec différents types de cellulose. De plus, différentes méthodes de séparation des ions du glucose ont été déterminées et testées.

Tel qu'énoncé précédemment, une nouvelle méthode d'hydrolyse de la cellulose et de la récupération des produits chimiques utilisés est essentielle afin de permettre une production industrielle rentable d'éthanol cellulosique.

## **1.4 Objectifs du projet de recherche**

L'objectif général de la recherche est le suivant :

- Déterminer comment hydrolyser la cellulose avec un rendement de plus de 90 %, puis comment récupérer et recycler 90 % des ions contenus dans l'hydrolysate de cellulose, tout en évitant la perte de plus de 10 % de glucose.

Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- Optimiser la méthode d'hydrolyse acide de la cellulose afin d'obtenir un rendement et une concentration en glucose maximaux. Déterminer les techniques de séparation possible dans le cadre de ce projet.

- Déterminer les paramètres opératoires optimaux des différentes techniques de séparation (si possible).
- Déterminer les rendements de séparation et le coût énergétique des différentes techniques.
- Suggérer un procédé de séparation suite à une brève analyse économique des différentes options possibles.

## 1.5 Plan du document

Ce mémoire présente d'abord une revue de la littérature concernant en premier lieu l'hydrolyse acide de la cellulose, puis en second lieu la séparation des ions du glucose par différentes techniques connues. L'ordre de présentation de ces techniques est la suivante : nanofiltration, extraction du glucose avec solvants, précipitation du sulfate d'ammonium, électrodialyse conventionnelle puis avec membranes bipolaires, électrolyse membranaire, chromatographie par exclusion ionique puis par échange ionique et enfin adsorption de l'acide puis du glucose sur résines. Par la suite, la technologie de concentration par compression mécanique de la vapeur est présentée (CMV), suivie de méthodes de la pyrolyse du sulfate d'ammonium en ammoniac et en acide sulfurique.

Suite à la revue de la littérature, les résultats des différents essais sont présentés dans le même ordre que la section précédente. Cette section comprend les montages expérimentaux et les procédures, ainsi qu'une analyse des résultats.

Suite à la section des résultats expérimentaux se trouvent des schémas de procédés possibles permettant le recyclage des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose.



## CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

### 2.1 Hydrolyse acide de la cellulose

La cellulose est constituée de parties amorphes et de parties cristallines. L'hydrolyse de la cellulose comprend d'abord la dépolymérisation de ses parties amorphes, puis la décristallisation des parties cristallines, suivi de la dépolymérisation en glucoses des parties décristallisées.



Figure 2.1 : Représentation d'une fibre de cellulose [D'Amour, 2001]

Selon une étude, l'hydrolyse acide de la cellulose est réalisée en trois étapes selon un mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 1 (Sn1) [Xiang, Lee *et al.*, 2003] :

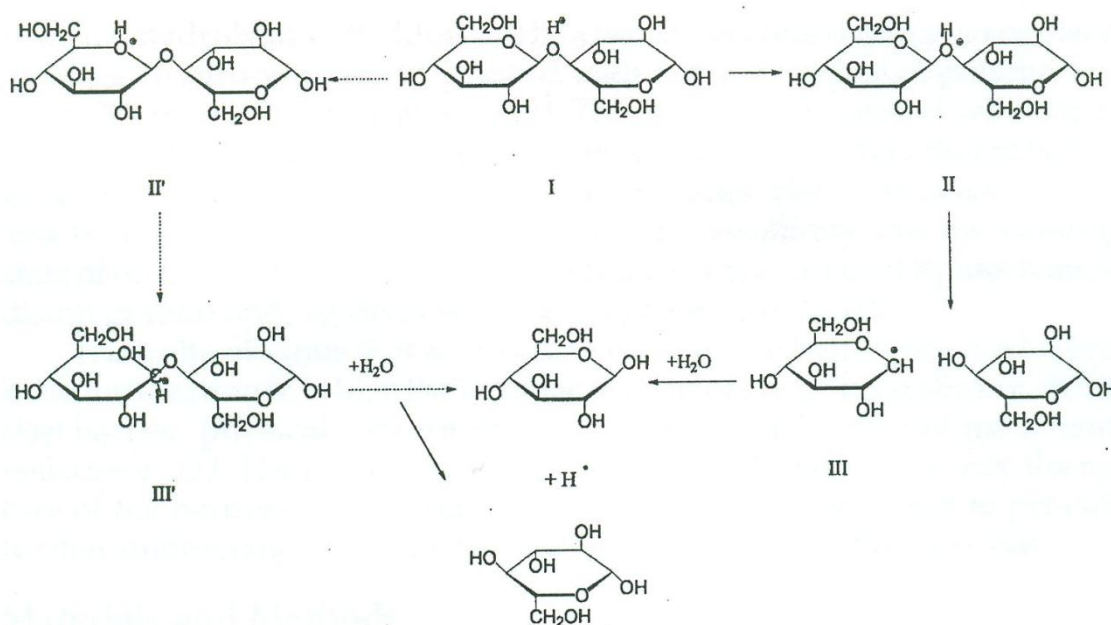


Figure 2.2 : Mécanisme détaillé de l'hydrolyse acide de la cellulose

D'abord, un proton de l'acide interagit avec le lien acétal liant deux unités de sucre affaiblissant la liaison C-O-C et polarisant les carbones de la liaison acétale (I). Ensuite, il y a coupure du lien C-O selon un mécanisme Sn1, cette partie étant le goulot d'étranglement

cinétique, et transformation de l'acide conjugué en ion carbonium cyclique (II). Puis, il y a ajout d'une molécule d'eau, libérant un glucose et le proton de l'acide (III).

Ainsi, l'acide agit comme catalyseur et la réaction globale de l'hydrolyse acide de la cellulose est la suivante :  $\text{Cellulose} + n(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow n(\text{glucose})$ .

La procédure standard utilisée pour la détermination quantitative des glucides dans la cellulose est la suivante [ASTM International E1758-01, 2007]: 4.92 g d'acide sulfurique à 72 % sont ajoutés à 0.3 g de cellulose à 85 % sèche pendant 1 h à 30 °C avec agitation toutes les 15 min (= étape de prétraitement, ou gonflement de la cellulose). La solution est ensuite diluée à 4 % d'acide sulfurique par ajout de 84 ml d'eau, puis placée dans un autoclave à 121°C pendant 1 h (= étape de l'hydrolyse de la cellulose). Après 20 min de refroidissement et neutralisation de la solution à pH 5-6, celle-ci est filtrée à 0.2 µm, puis la concentration en glucose est mesurée par HPLC. Cette méthode permet d'obtenir des rendements d'hydrolyse de la cellulose de près de 100 %. Ainsi, les rendements des différents essais d'hydrolyse de ces travaux ont été obtenus par comparaison avec cette méthode standard.

La principale différence entre la technique développée par notre équipe et la méthode standard est l'ajout d'une base telle que l'hydroxyde d'ammonium ou l'ammoniac pour l'augmentation du pH suite au prétraitement, plutôt que l'ajout d'eau. Ainsi, la méthode développée permet d'obtenir un hydrolysats plus concentré en glucose, diminuant le volume et le dimensionnement des appareils requis dans l'éventualité d'un procédé industriel. De plus, la méthode standard est effectuée avec de la cellulose sèche, alors que la méthode développée utilise de la cellulose à 60-65 % d'humidité, telle qu'obtenue lors d'un procédé industriel potentiel suite à la délignification de la matrice lignocellulosique. Un fait intéressant est que le sulfate d'ammonium retrouvé en abondance dans l'hydrolysats est profitable (jusqu'à certaines concentrations) aux levures lors de la fermentation des sucres en éthanol. Ainsi, le sulfate d'ammonium ne devrait pas être totalement enlevé lors de la purification de l'hydrolysats de cellulose. La méthode d'hydrolyse développée a été présentée à la Figure 1.1 : Procédé de valorisation des composantes de la biomasse lignocellulosique, dont la production d'éthanol cellulosique. Le prétraitement acide consiste à espacer les chaînes de cellulose et à y insérer

des molécules d'eau. Cette étape amorce aussi la dépolymérisation, pour ensuite permettre une meilleure hydrolyse. L'étape du prétraitement acide de la cellulose est aussi nommée gonflement de la cellulose, puisque les chaînes de cellulose s'espacent les unes des autres pendant cette étape grâce à l'acide sulfurique, créant un gonflement visible de la cellulose et facilitant par la suite son hydrolyse. Suite au prétraitement, le pH est légèrement augmenté par l'ajout d'une base afin d'éviter la dégradation du glucose par l'acide lors de l'hydrolyse à 100-121°C. L'hydrolyse de la cellulose peut d'ailleurs être réalisée à une température plus élevée avec un acide faiblement concentré, mais avec des rendements de conversion cellulose-glucose nettement inférieurs. Une sévérité importante du traitement impliquant une température et/ou une concentration en acide élevée peut entraîner une dégradation du glucose en produits non désirés, notamment en dérivées du furfural (par exemple en 5-HMF). Ces produits de dégradation sont inhibiteurs au métabolisme des levures à très faible concentration. Le glucose en présence d'acide à température élevée peut être transformé majoritairement en 5-hydroxyméthyl furfural, en gentobiose et en isomaltose [Bélanger, 2005].

Les travaux de Bélanger sur la  $\alpha$ -cellulose (Sigma) et sur la cellulose de peuplier ont permis de prouver l'efficacité de la méthode d'hydrolyse avec des rendements de plus de 80 % [Bélanger, 2005]. Elle a déterminé que la température optimale d'un prétraitement de 2 h à une concentration de 72 % en acide sulfurique est de 30°C. De plus, elle a déterminé qu'un traitement d'hydrolyse de plus de 30 min est inutile à une température de 100°C dans les conditions testées. Le ratio molaire  $H^+/NH_3$  optimal lors de la neutralisation partielle est de 2.4 dans le cas de la cellulose de peuplier.

Un groupe de chercheurs a travaillé sur l'hydrolyse acide de la cellulose et de son prétraitement [Xiang, Lee *et al*, 2003]. Ce groupe a travaillé avec une méthode d'hydrolyse semblable à la méthode ASTM décrite plus haut, mais différentes concentrations d'acide sulfurique ont été testées lors du prétraitement. Pour chaque essai, 50 ml d'une solution d'acide sulfurique sont ajoutés à 3 g d' $\alpha$ -cellulose comme prétraitement. Celui-ci est réalisé avec une concentration en acide sulfurique d'au moins 65 % (normalement à 72 %) à 25°C pendant 4 h. Un prétraitement à 70°C plutôt qu'à 25°C réduit la quantité d'acide nécessaire à

50 % plutôt qu'à 72 %. Suite au prétraitement, la solution est diluée jusqu'à l'obtention d'une solution acide à 4 %. Puis, il y a hydrolyse à 120°C pendant 1 h, résultant en un rendement de l'hydrolyse d'environ 99 %. L'effet du gonflement a été observé par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Par DRX, il y a observation de la perte complète de cristallinité de la cellulose microcristalline suite au prétraitement. Au MEB, il y a observation de la transformation de la structure initialement fibreuse de la cellulose en gel. Ceci est expliqué par la séparation des chaînes de cellulose lorsque dissous dans l'acide concentré, et par la réassociation irrégulière des chaînes lors de la dilution de l'acide. Les liens hydrogènes présents dans une chaîne de cellulose et entre les différentes chaînes représentent la principale résistance à l'hydrolyse de la cellulose.



## 2.2 Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose

Quelques procédés de production d'éthanol cellulosique existent actuellement et certains sont testés dans des usines pilotes.

La compagnie *Iogen* a ouvert la première usine de démonstration de production d'éthanol cellulosique à partir de résidus agricoles en 2004 à Ottawa. Cette usine produit de l'éthanol à partir de pailles de blé, d'orge et d'avoine. La compagnie produit elle-même les enzymes nécessaires à l'hydrolyse de la cellulose.

Selon le site internet de la compagnie *BlueFire Ethanol*, celle-ci possède une usine productrice d'éthanol cellulosique au Japon depuis 2002 utilisant une méthode d'hydrolyse de la cellulose avec acide concentré. L'éthanol est produit à partir de résidus de bois tels que de pin, de pruche et de cèdre, sous forme de copeaux. Cette compagnie sépare le glucose de l'acide sulfurique par un procédé chromatographique d'échange ionique breveté, ne diluant pas la solution de glucose obtenue [Bluefire ethanol].

Le procédé « Hokkaido » d'hydrolyse de la cellulose avec acide concentré datant de 1960 utilise la dialyse de diffusion pour la séparation de l'acide de la solution de glucose [Clausen et Gaddy, 1993; Gaddy et Clausen, 1986]. Un article fait mention de la séparation de 1.8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec 85 % de récupération [Xu *et al.*, 2009]. Par contre, la dialyse de diffusion nécessite un débit très lent, requérant une grande surface membranaire dans le cas de grande quantité à séparer. De plus, la difficulté à effectuer une séparation complète entre le glucose et l'acide et à obtenir une grande concentration en acide rend ce procédé difficilement rentable [Gaddy et Clausen, 1986].

Contrairement à la méthode d'hydrolyse acide utilisée par la compagnie *BlueFire Ethanol* ou le procédé « Hokkaido », la méthode développée par CRB Innovations utilise aussi une base en plus de l'acide, créant un sel dans l'hydrolysate. Ainsi, bien que le glucose puisse être séparé de l'acide sulfurique par une étape de chromatographie ou par dialyse de diffusion, d'autres

étapes sont nécessaires pour la séparation du sel du glucose, puis pour la récupération de l'acide et de la base à partir du sel. En fait, la solution obtenue suite à l'hydrolyse de la cellulose contient beaucoup d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium et peu de glucose.

De façon générale, la séparation du glucose des ions ou d'une partie des ions semble être possible par ces différents procédés :

1. Nanofiltration
2. Extraction du glucose avec solvants
3. Précipitation du sel
4. Électrodialyse
5. Électrolyse membranaire
6. Chromatographie par exclusion ionique ou par échange ionique
7. Dialyse de diffusion
8. Adsorption de l'acide ou du glucose sur résine

### **2.2.1 Nanofiltration**

La nanofiltration semble être une bonne méthode de séparation, puisque le sulfate d'ammonium (132 Da) est légèrement plus petit que le glucose (180 Da). Ainsi, il semble possible de retirer le sulfate d'ammonium par nanofiltration de la solution de glucose.

Les membranes de céramiques sont préférables aux membranes polymériques, puisqu'elles ont une meilleure résistance chimique (pH) et mécanique. Par contre, à ce jour, aucune membrane de céramique ne permet de retenir le glucose, puisqu'il s'agit d'une très petite molécule (180 Da). Les plus petites molécules pouvant être retenues sont de l'ordre de 1000 Da [Gouin, 2009].

Les membranes polymériques permettent de retenir de plus petites molécules que les membranes de céramiques. Ainsi, si l'acide sulfurique est d'abord retiré de l'hydrolysate, soit par une résine adsorbant l'acide ou par neutralisation, il semble possible d'utiliser un procédé de nanofiltration avec membranes polymériques. Un brevet présente la séparation par nanofiltration d'un composé ayant une petite masse molaire ( $< 250$  g/mol) d'un deuxième

composé ayant une masse molaire de moins de 1,9 fois celle du premier composé [Heikkila *et al.*, 2006]. Cette technique permet par exemple de séparer des pentoses des hexoses. Par contre, le « Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales » situé au collège de Shawinigan indique que la séparation du glucose d'un sel par nanofiltration est impossible lors de l'utilisation d'une solution très concentrée en sel. La séparation ne fonctionne pas dû à un effet de charge électrique entre le sel et la membrane, l'interaction empêchant le sel de sortir de la membrane.

Ainsi, l'utilisation de la nanofiltration pour la séparation du sel du glucose semble impossible à ce jour, bien que les recherches dans le domaine se poursuivent.

### **2.2.2 Extraction du glucose avec solvants et/ou précipitation du sulfate d'ammonium**

#### **Extraction du glucose avec solvant**

Une solution simple de séparation serait d'effectuer une extraction liquide/liquide du glucose à l'aide d'un solvant. Les ions demeureraient dans l'eau, alors que le glucose se retrouverait dans le solvant. Par contre, comme le glucose est très soluble dans l'eau, aucun solvant permettant cette extraction n'a été trouvé dans la littérature.

Une autre option serait d'évaporer complètement le liquide de l'hydrolysat neutralisé afin d'obtenir un solide constitué du sel et du glucose. Le glucose pourrait ensuite être solubilisé dans un solvant, celui-ci pouvant être retiré par évaporation. Par contre, cette méthode constitue une technique très énergivore dans le cas d'un procédé industriel. Un article fait mention de la solubilité du glucose dans différents solvants [Moye, 1972]. Des expérimentations sont nécessaires dans le but de déterminer le meilleur solvant pour cette application.

Il est possible de séparer l'acide sulfurique du glucose à l'aide d'un solvant [Gaddy et Clausen, 1986]. Ce brevet fait mention d'une séparation par extraction liquide/liquide entre un hydrolysat et un alcool, l'alcool permettant l'extraction de l'acide sulfurique de la solution aqueuse contenant le glucose. La solution alcoolique contenant l'acide sulfurique et de l'eau

subit ensuite une deuxième extraction avec un solvant comme le toluène ou le benzène. Les deux solvants se retrouvent ensemble alors que l'eau contient l'acide sulfurique. Les deux solvants sont ensuite séparés par distillation pour recyclage dans le procédé. Dans le cadre de cette maîtrise, cette méthode permettrait l'extraction de l'acide sulfurique de l'hydrolysate contenant le glucose. Par contre, le glucose et le sel obtenus (sulfate d'ammonium ou sulfate de sodium) devraient ensuite être séparés, puis le sel devrait être retransformé en acide et en base afin de permettre le recyclage de ceux-ci dans le procédé.

### Précipitation du sulfate d'ammonium

Comme le glucose est plus soluble dans l'eau que le sulfate d'ammonium et le sulfate de sodium, la précipitation du sel est une option envisageable. La Figure 2.3 : Solubilité du glucose, du sulfate d'ammonium et du sulfate de sodium dans l'eau en fonction de la température présente la solubilité du  $\alpha$ -glucose, du sulfate d'ammonium et du sulfate de sodium dans l'eau à différentes températures [The Merck Index, an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals, 2001; Perry et al, 1997].

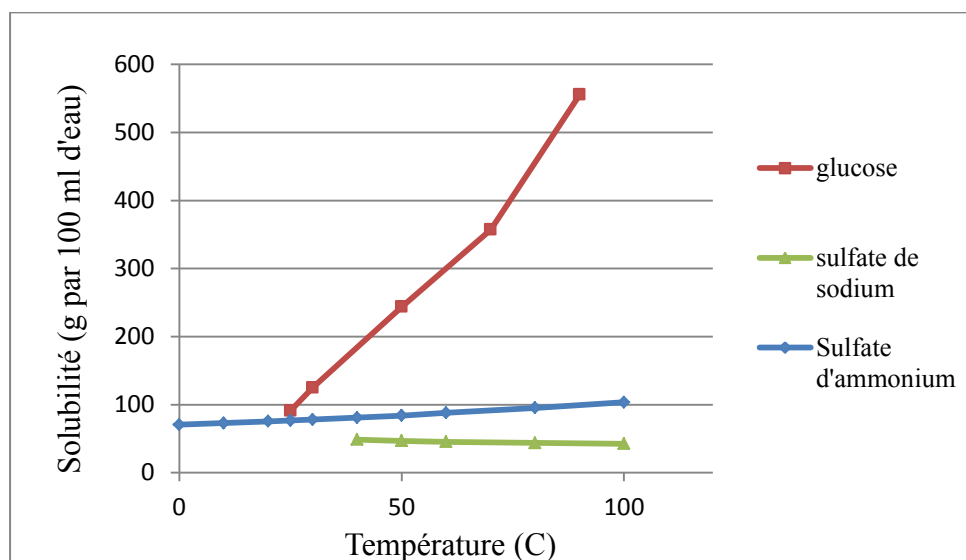


Figure 2.3 : Solubilité du glucose, du sulfate d'ammonium et du sulfate de sodium dans l'eau en fonction de la température

L'acide sulfurique contenu dans l'hydrolysate devrait d'abord être enlevé, soit par adsorption de l'acide sur une résine, soit par neutralisation ou à l'aide d'un solvant. Par la suite, il y aurait évaporation d'eau afin de précipiter le sel tout en gardant le glucose en solution. Suite à l'évaporation, une filtration ou une centrifugation permettrait d'enlever le précipité.

Dans le cas où une trop grande portion du glucose précipite, il serait possible de l'extraire à l'aide d'un solvant dans lequel le sel est insoluble. Des essais de précipitation du sulfate d'ammonium sont nécessaires afin de déterminer la sélectivité de cette précipitation par rapport au glucose.

### 2.2.3 Électrodialyse

Aucun article scientifique sur la séparation par électrodialyse du sulfate d'ammonium et/ou de l'acide sulfurique d'une solution de glucose n'a été trouvé.

#### Théorie de l'électrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse (ED) est une méthode de séparation membranaire qui consiste à extraire des ions d'une solution grâce à un champs électrique.

La Figure 2.4 : Électrodialyse conventionnelle représente un système d'électrodialyse conventionnel [Mega, 2006] :

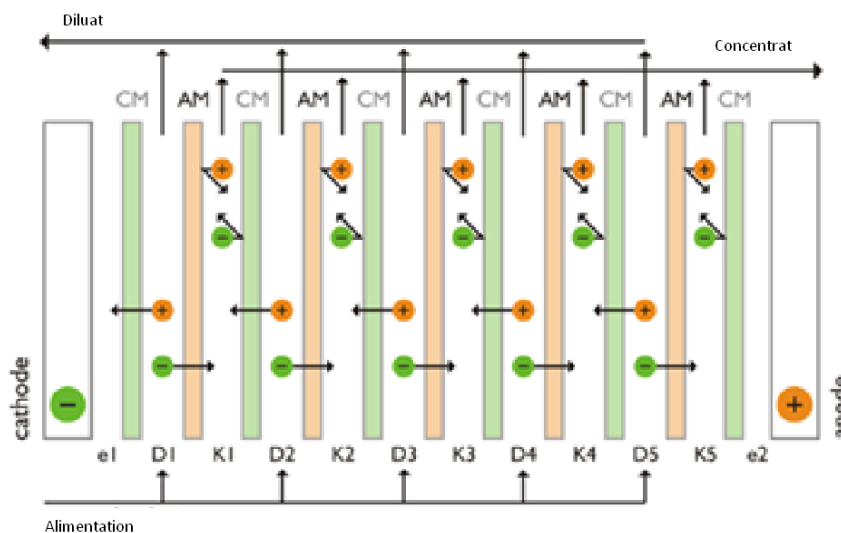
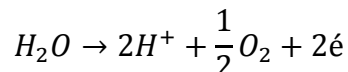


Figure 2.4 : Électrodialyse conventionnelle

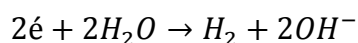
L'électrodialyseur est constitué de plusieurs compartiments séparés alternativement par des membranes anioniques (MA) et cationiques (MC). Un compartiment sur deux est appelé « diluat » alors que le second est nommé « concentrat ». La solution contenant les ions à extraire (l'alimentation) est pompée dans les compartiments de diluats, alors qu'une solution

aqueuse faiblement ionique (par exemple : 10 % sulfate d'ammonium) est pompée dans les compartiments de concentrat. Les anions traversent alors les MA se dirigeant vers l'anode (+), alors que les cations traversent les MC se dirigeant vers la cathode (-). Ainsi, les compartiments « concentrats » se concentrent en ions, alors que les compartiments « diluats » se retrouvent dilués en ions, tout en ayant conservé les composants neutres comme le glucose. Les compartiments demeurent toujours neutres : lorsqu'un anion entre dans le concentrat, un cation y entre aussi. De même, les réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu aux électrodes permettent le passage du courant et le maintien de la neutralité dans les compartiments d'électrolyte :

Réaction d'oxydation à l'anode :



Réaction de réduction à la cathode :



Il y a donc production d'oxygène et d'hydrogène gazeux dans les compartiments d'électrolytes. Ceci peut être intéressant, puisque l'hydrogène peut souvent être utilisé ailleurs dans une usine. D'une façon ou d'une autre, il est important d'en tenir compte lors de la conception d'un procédé industriel.

Voici un schéma représentant un banc d'essai d'ED [Siminiceanu *et al*, 2005]:

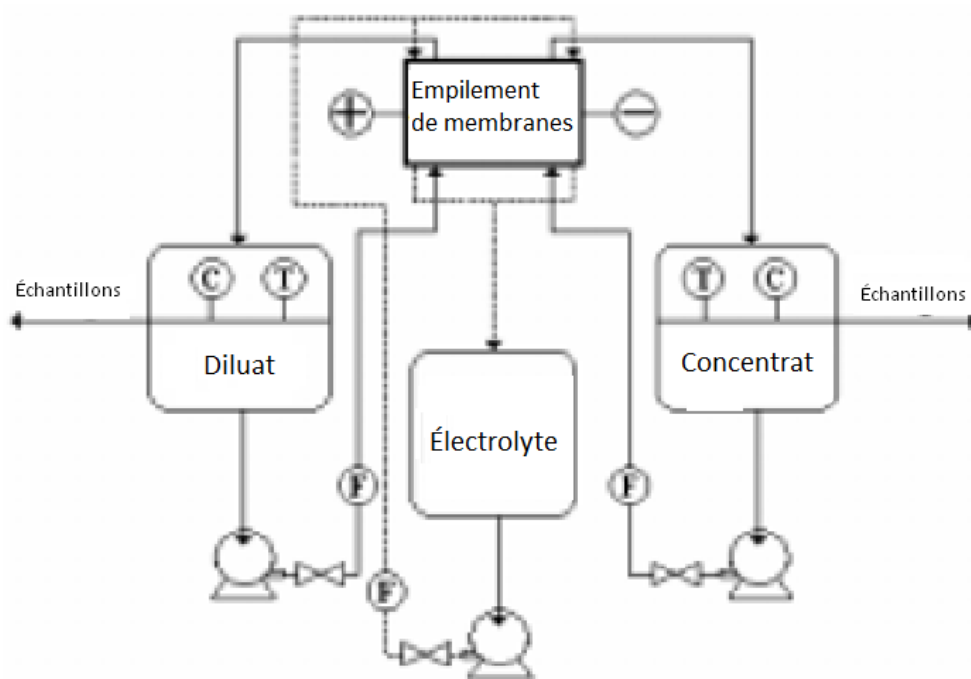


Figure 2.5: Banc d'essai standard d'électrodialyse à l'échelle laboratoire

Ce banc d'essai standard de laboratoire contient un empilement contenant plusieurs membranes (une dizaine de paires de MA et MC) avec espaceurs entre celles-ci. Ce banc d'essai contient aussi deux électrodes aux extrémités de l'empilement de membranes, un bloc d'alimentation électrique avec un redresseur AC-DC, 3 pompes, 3 débitmètres et 3 réservoirs ayant une graduation du volume (diluat, concentrat et électrolyte). Un contrôle de la température est normalement utilisé, soit pour refroidir les solutions qui se réchauffent lors du fonctionnement, soit pour maintenir les solutions à une température plus élevée (exemple : 50°C) afin de maintenir une conductivité plus élevée. De plus, des thermocouples, des conductimètres et des pH-mètres sont normalement utilisés pour le suivi de la séparation.

Les membranes ont préférentiellement une faible résistance électrique, une grande perméabilité sélective, une bonne résistance mécanique, une bonne stabilité chimique ( $\Delta$  pH) et thermique, ainsi qu'une faible perméabilité à l'eau.

**Coût opératoire de l'électrodialyse**

Selon différents auteurs [Konarev *et al.*, 1998; Ren *et al.*, 2008; Siminiceanu *et al.*, 2005; Siminiceanu et Cotet, 2006], l'ED conventionnelle requiert une grande demande énergétique. Des résultats expérimentaux de consommation énergétique sont présentés dans le tableau 2.1. Ces résultats représentent seulement la consommation requise pour le transfert des ions à travers les membranes, ils ne tiennent donc pas compte de l'énergie nécessaire pour le pompage des solutions. Évidemment, les différents paramètres expérimentaux présentés dans le tableau 2.1 (Concentration initiale et finale, densité de courant, débit, etc.) ainsi que la nature de la solution à traiter influencent directement la demande énergétique.



Tableau 2-1: Demande énergétique et paramètres opératoires de l'électrodialyse conventionnelle à l'échelle laboratoire selon la littérature

ARTICLES (voir légende)	Demande énergétique (kWh/kg de sel traversé)	Demande énergétique (kWh/eq molaire traversé)	Densité de courant "i" (mA/cm <sup>2</sup> )	Densité de courant limite "i <sub>lim</sub> " (mA/cm <sup>2</sup> )	Nature de la solution à séparer	Potentiel (V)	C <sub>initial</sub> (g/L)	C <sub>final</sub> (g/L)	Débit "Q" (L/min)	Vitesse (cm/s)	Temps de résidence "T <sub>R</sub> " (min)	Surface Membranaire	T (°C)	pH
1	1,63	0,12	50 jusqu'à 1	71	"Déchet" de fermentation de lysine (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca)	jusqu'à 30	108,2	63,9	3		420 (7h)	5 p.m * 200 cm <sup>2</sup> /memb	25	6,4
2	4,35	0,19	10		Solution de tuberculine contenant du (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		44	2,6		1,5		6 p.m * 100 cm <sup>2</sup> /memb	15-20	
3			17,7		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	8	1		3,1	40	4 p.m * 595 cm <sup>2</sup> /memb	T pièce	
4	1,67	0,10	17		Surnageant de la production de glutamate monosodique (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , acide glutamique(GA), cellules, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , protéines )		82,1	14,34		5,5	120 (2h)	4 p.m * 50 cm <sup>2</sup> /memb		3,2
5				54	Jus d'ensilage contenant du lactate(37.5 g/l), des sucres, des acides aminées, des cations (19.3 g/L) et des anions(15.5 g/L).		environ 72 g/L			8	420 (7h)	8 p.m * 37 cm <sup>2</sup> /memb	25-30	6,7
6	4,25	0,19			(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , basé sur un modèle mathématique	10	12	0.2 (minimum possible)	1,67		33	5 p.m * 200 cm <sup>2</sup> /memb	30	

## Légende des articles

1. [H. J. Lee *et al.*, 2003]
2. [Konarev *et al.*, 1998]
3. [Yang *et al.*, 2008]
4. [Ren *et al.*, 2008]
5. [Thang *et al.*, 2005]
6. [Siminiceanu et Cotet, 2006][Siminiceanu *et al.*, 2005; Siminiceanu et Cotet, 2005]

Des essais d'ED devront être faits dans le but de déterminer la demande énergétique nécessaire à la séparation des ions de la solution d'hydrolysats spécifique à ce projet.

**Densité de courant**

Appliquer une plus grande densité de courant «  $i$  » ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) augmente la rapidité de la séparation et donc diminue la surface membranaire requise, diminuant les coûts d'investissement. Par contre, en augmentant la densité de courant, la demande énergétique augmente, augmentant le coût d'opération. Il est donc essentiel d'optimiser le paramètre «  $i$  », en tenant compte du coût des membranes, de leur durée de vie et du coût énergétique associé à la densité de courant.

Le voltage maximal pouvant être appliqué dépend de la résistance électrique de l'ED et est limité par la densité de courant limite. Cette densité de courant limite est le résultat d'une polarisation de concentration ionique aux membranes. Lorsque ce courant est atteint, l'efficacité de l'ED diminue énormément et les membranes peuvent s'endommager. Ainsi, le courant d'opération correspond normalement à 70-80 % du courant limite [Siminiceanu, Cotet *et al.*, 2005; Strathmann, 2004].

Selon un groupe de recherche [Siminiceanu *et al.*, 2005; Siminiceanu et Cotet, 2006], le voltage maximal par cellule est de 0,8-1,5 V. Selon ce même groupe de recherche, la densité de courant limite pour une solution pure de sulfate d'ammonium est de 22.5 à 24  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pour une vitesse linéaire de 3.7 à 7.4  $\text{cm}/\text{s}$  [Siminiceanu, Cotet *et al.*, 2005]. Cet article présente la méthodologie utilisée pour déterminer cette densité de courant.

**Concentration ionique**

Une concentration ionique initiale très élevée nécessite une grande demande énergétique, due, entre autres à une baisse de sélectivité des membranes. Une MA laisse passer les anions, puisque celle-ci contient des charges positives fixes et des charges négatives libres. Lorsque la solution est trop concentrée en anions, ceux-ciaturent les sites cationiques de la membrane, ce qui la neutralise et diminue sa sélectivité.

De même, une très faible concentration ionique finale augmente la résistance au passage du courant dans l'ED, augmentant la demande énergétique. Selon Siminiceanu et coll., la conductivité minimale d'une ED est de 0,5  $\text{mS}/\text{cm}$ , représentant une concentration finale minimale de 1,5  $\text{mmol}$  de sulfate d'ammonium/L ( $=0,20 \text{ g}/\text{L}$ ) à 30°C [Siminiceanu *et al.*,

2005; Siminiceanu et Cotet, 2006]. Selon un modèle mathématique basé sur la phénoménologie de l'ED, la résistance augmente de beaucoup dès que la concentration du diluat descend en bas de 0,66 g/L ou que la concentration du concentrat augmente à plus de 23,1 g/L de sulfate d'ammonium [Siminiceanu *et al.*, 2005; Siminiceanu et Cotet, 2006].

Dans le cadre de ce projet, l'hydrolysate est très concentré en acide et en sel. Ainsi, une dilution avant l'ED est peut-être nécessaire, requérant par la suite une concentration des produits chimiques avant leur recyclage dans le procédé. Les concentrations ioniques initiale et finale devront être optimisées en termes de demande énergétique du procédé, de pureté finale requise et de la dilution nécessaire.

### **Prétraitement et colmatage des membranes**

Quel que soit le type d'ED sélectionné, un prétraitement de la solution est certainement nécessaire [Ren *et al.*, 2008; Strathmann, 2004]. Le prétraitement pourrait consister en une microfiltration possiblement suivie d'une dilution. La filtration semble nécessaire pour éviter le colmatage des membranes d'ED qui augmente la résistance et qui peut aussi diminuer la sélectivité des membranes. La microfiltration est préférablement réalisée avec des membranes de céramiques plutôt qu'avec des membranes polymériques, puisque les membranes de céramiques ont une meilleure résistance mécanique, chimique (tolère une grande plage de pH) et thermique (Ren et coll., 2008). Plutôt que d'ajouter un système de microfiltration coûteux au procédé, des filtres à cartouches conventionnelles ou rétrolavables de 5-10 micromètres pourraient probablement être utilisés comme prétraitement à l'ED.

Les espaceurs présents entre les membranes permettent une certaine turbulence dans les compartiments, diminuant le colmatage. Le degré de turbulence peut être modifié par une variation de la géométrie des espaceurs.

De plus, l'ED inverse peut être utilisée. Celle-ci correspond à l'inversion du sens du courant à différents intervalles de temps. Ainsi, les particules adsorbées par la polarité de la membrane se détachent de celle-ci lors de l'inversion de la polarité. Suite à l'inversion, l'écoulement du concentrat devient l'écoulement du diluat et vice-versa. L'utilisation de cette technique

nécessite un meilleur contrôle qu'une ED conventionnelle, mais permet de réduire le nombre de lavages requis.

Le colmatage des membranes par des glucides a été observé lors de l'électrodialyse d'une solution complexe [Thang *et al.*, 2005]. Par contre, d'autres études mentionnent la possibilité de séparer le glucose par ED [Nurhaslina, 2007; Sugiyama *et al.*, 1973]. Ainsi, des essais d'électrodialyse à long terme avec hydrolysats devront être réalisés afin de déterminer si le colmatage des membranes par le glucose est problématique. Dans ce cas, il faudra déterminer si des techniques de mélange, de lavage ou d'ED inverse peuvent résoudre le problème.

### Théorie de l'électrodialyse à membranes bipolaires

Un deuxième type d'ED peut être utilisé, celui-ci utilisant des membranes bipolaires. Le but de ce type d'électrodialyse est de reformer des acides et des bases à partir de leurs sels correspondant en utilisant la dissociation de l'eau à l'intérieur des membranes bipolaires.

Voici un schéma représentant une électrodialyse avec membranes bipolaires [X. Zhang *et al.*, 2008b]:

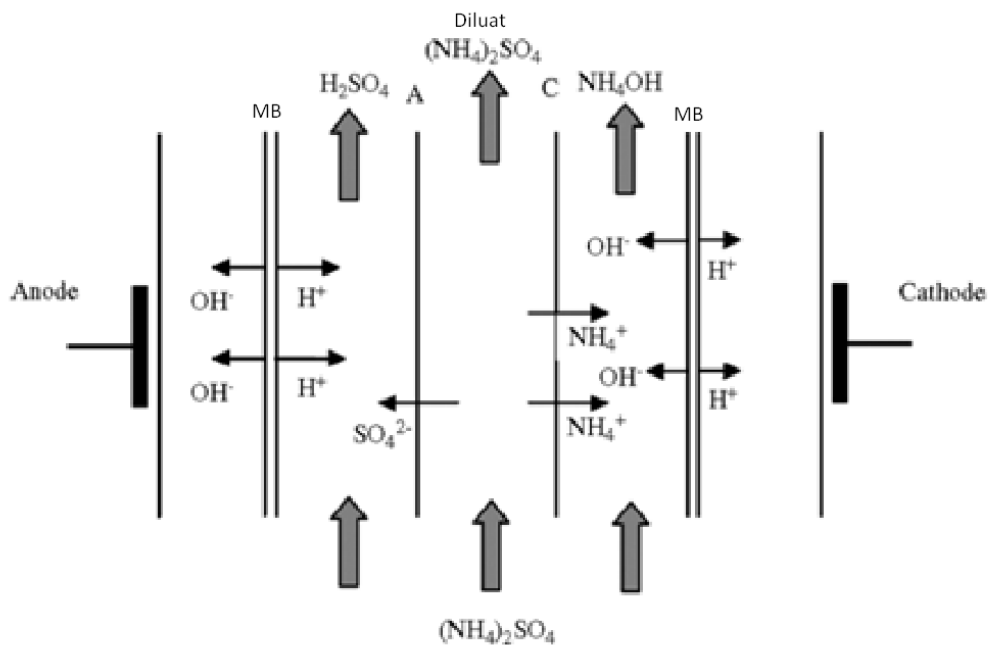


Figure 2.6: Électrodialyse avec membranes bipolaires

Une membrane bipolaire (MB) est constituée d'une MC et d'une MA en parallèle entre deux électrodes. Entre la MA et la MC se retrouve une mince région de transition qui contient un catalyseur, normalement un acide ou une base faible. La région de transition doit être très mince pour minimiser la résistance électrique. Le principe est le suivant : des molécules d'eau traversent les MB et se retrouvent dans la région de transition. Selon l'équilibre de la réaction de dissociation de l'eau, celle-ci contient toujours une certaine concentration d'ions  $\text{OH}^-$  et d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Les  $\text{OH}^-$  présents dans la région de transition se dirigent vers l'anode alors que les  $\text{H}^+$  se dirigent vers la cathode. Dès que ces ions sortent de la région de transition, d'autres molécules d'eau y entrent et s'hydrolysent afin de maintenir l'équilibre. Ainsi, il y a formation d'un compartiment acide et d'un compartiment basique de chaque côté de la MB [[Strathmann, 2004] p.185]. Ceci permet de séparer et de reformer les bases et les acides désirés dans ces différents compartiments.

Ce type d'ED est intéressant, puisqu'il correspond exactement à ce que l'on désire réaliser dans ce projet, c'est-à-dire la purification du glucose et le recyclage de l'acide et de la base utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose. Si une ED conventionnelle est utilisée, une étape supplémentaire de séparation telle que la pyrolyse du sulfate d'ammonium sera nécessaire comparativement à l'ED avec membranes bipolaires.

L'ED avec membranes bipolaires n'est pas très utilisée industriellement, puisqu'il s'agit d'une technologie récente et que la demande énergétique est assez élevée. De plus, comparativement aux membranes utilisées pour l'ED conventionnelle, les membranes bipolaires sont plus fragiles et plus coûteuses que les membranes standards [Strathmann, 2004].

Un article [X. Zhang *et al.*, 2008a] démontre qu'il est possible de reformer de l'acide sulfurique et de l'ammoniac gazeux à partir de sulfate d'ammonium grâce à l'électrodialyse avec membranes bipolaires. La consommation énergétique mesurée correspond à 0,21-0,24 kWh/mol d'acide sulfurique (= 2,1 à 2,4 kWh/kg d'acide sulfurique) pour des densités de courant de 30 à 10 mA/cm<sup>2</sup>.

### 2.2.4 Électrolyse membranaire

L'électrolyse membranaire ressemble à l'électrodialyse, puisque les ions sont déplacés de façon sélective à travers des membranes sélectives anioniques et cationiques en direction des électrodes à l'aide d'un champ électrique. Par contre, l'électrolyse membranaire permet la formation de l'acide et de la base conjugués à partir de son sel, comme pour l'électrodialyse avec membranes bipolaires, mais grâce à des réactions aux électrodes.

Voici un schéma de cette technologie :

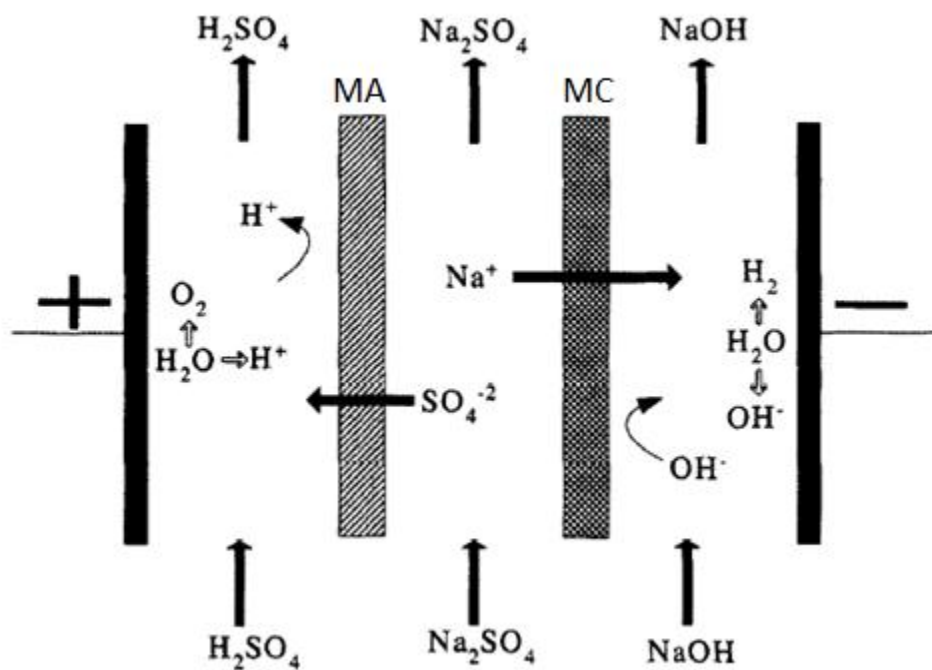
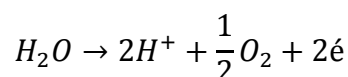


Figure 2.7: Électrolyse membranaire à trois compartiments [N. Tzanetakis *et al.*, 2002b]

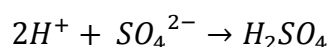
On observe que comme dans le cas de l'électrodialyse, les ions du sel qui alimente l'appareil sont séparés dans deux différents compartiments grâce au courant électrique induit par les électrodes. L'électrodialyse contient deux sorties : le diluat et le concentrat; le concentrat contenant le sel initial. Dans le cas de l'électrolyse membranaire à trois compartiments, le système contient trois sorties : le diluat, l'anolyte et le catholyte; l'anolyte contenant l'acide produit et le catholyte contenant la base produite.

Comme dans le cas de l'électrodialyse, l'eau est oxydée à l'anode et réduite à la cathode. Dans le cas de l'électrolyse, ces réactions permettent la formation de l'acide et de la base conjuguée à partir du sel. Les réactions associées à la production d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium à partir de sulfate de sodium sont présentées ci-dessous :

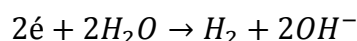
Réaction d'oxydation de l'eau à l'anode :



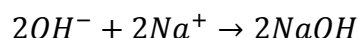
Formation de l'acide sulfurique à partir du  $Na_2SO_4$  :



Réaction de réduction de l'eau à la cathode :



Formation du NaOH à partir du  $Na_2SO_4$  :



L'électrolyse membranaire requiert des solutions de base et d'acide conductrices dans les compartiments des électrodes, ceci permettant la circulation du courant. Par exemple, comme l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium sont des solutions conductrices, le  $Na_2SO_4$  peut être transformé en acide et en base par cette technologie. Par contre, comme l'hydroxyde d'ammonium est très peu conducteur, le sulfate d'ammonium ne peut pas être séparé de cette façon.

L'électrolyse membranaire semble être un bon procédé pour la récupération de l'acide et de la base utilisés lors de l'hydrolyse de la cellulose. Par contre, le NaOH devrait être utilisé plutôt que l'ammoniac ou l'hydroxyde d'ammonium pour l'étape de neutralisation partielle.

Plusieurs articles et brevets font mention de la production d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium à partir de sulfate de sodium par électrolyse membranaire [N. Tzanetakis *et al.*, 2002b; N. Tzanetakis *et al.*, 2002a; Oztekin et Yazicigil, 2007; Newman, 1999; Martin, 1993;

Jorissen *et al.*, 2003; Raucq *et al.*, 1993]. Ces articles et brevets indiquent la récupération de solutions d'acide et de base très pures.

Un article utilise ces conditions expérimentales dans le cas d'une électrolyse membranaire à trois compartiments : 284 g/L de sulfate de sodium initial, 1000 A/m<sup>2</sup> comme densité de courant, débit de 15-50 L/h, tension de 5.5-8.8 V. La demande énergétique est de 0.192 kWh/mole de base générée et de 0.444 kWh/mole d'acide généré, correspondant à environ 6.1 V/paire de membranes. Cette demande énergétique est diminuée lors de l'utilisation d'une densité de courant inférieure [N. Tzanetakis *et al.*, 2002b].

Un point négatif à cette technologie est la demande énergétique élevée. La demande énergétique de l'électrolyse membranaire à trois compartiments est plus élevée que celle de l'électrodialyse à membranes bipolaires et de l'électrodialyse conventionnelle [Raucq *et al.*, 1993]. Elle est aussi plus élevée que l'électrolyse membranaire à deux compartiments [N. Tzanetakis *et al.*, 2002b]. Par contre, le glucose ne peut pas être purifié par électrolyse membranaire à deux compartiments, puisqu'il se retrouverait soit avec l'acide sulfurique, soit avec l'hydroxyde de sodium.

Un autre point négatif est l'investissement élevé de la technologie, dû à l'utilisation d'une paire d'électrodes pour chaque paire de membranes et à l'installation d'un système de récupération de l'hydrogène et de l'oxygène formés, à l'inverse de l'électrodialyse avec membranes bipolaires. Par contre, les membranes utilisées dans le cas de l'électrolyse membranaire ont une durée de vie plus élevée que les membranes bipolaires [Raucq *et al.*, 1993].

Suite à l'électrolyse membranaire, il est intéressant de pouvoir récupérer des solutions d'acide et de base concentrées. Par contre, dû à une mauvaise sélectivité des membranes anioniques permettant le passage non désiré des cations H<sup>+</sup> de l'anolyte au diluat lors d'une grande concentration en acide dans l'anolyte, une concentration maximale finale d'acide sulfurique d'environ 10 % seulement est obtenue. La solution de NaOH récupérée dans le catholyte peut être d'environ 20-24 % [Jorissen *et al.*, 2003; Raucq *et al.*, 1993; Agrawal et Sahu, 2009]. De



nouvelles membranes anioniques plus sélectives ont été récemment développées afin de régler ce problème [N. Tzanetakis *et al.*, 2002a; Newman, 1999; Agrawal et Sahu, 2009]. Ainsi, le type de membrane sélectionné est très important.

Tout comme pour l'électrodialyse, il sera important de vérifier que le glucose ne colmate pas les membranes ou ne les traverse pas.

### 2.2.5 Chromatographie par exclusion ionique

#### Principe de fonctionnement

Une solution pouvant contenir des sels et des sucres alimente une colonne de chromatographie contenant une résine échangeuse d'ions. Les molécules non ioniques comme les sucres sont absorbées dans la résine et diffusent lentement à l'intérieur de celle-ci. Par contre, les molécules ioniques comme les sels sont exclues de la résine due à une répulsion ionique et traversent la colonne plus rapidement. Les molécules sont ainsi séparées selon le temps de rétention dans la colonne. Bref, la séparation par exclusion ionique est essentiellement due aux caractéristiques physiques de la résine; aucun échange d'ions n'a lieu, et aucune régénération chimique n'est nécessaire comme dans le cas d'une chromatographie par échange ionique.

Le degré de séparation dépend du débit et du volume de l'alimentation, de la dimension des particules de résines et du pourcentage de divinylbenzène dans le cas de résine Dowex [Asher, 1956]. Selon une étude de Lee et coll., le rendement de la séparation augmente avec un petit volume d'alimentation, un faible débit et une température élevée [I. Lee *et al.*, 2002]. Selon la compagnie *Novasep*, le principal inconvénient est la grande dilution obtenue suite à la séparation.

#### Revue de la littérature

##### Séparation Glucose/Acide

De nombreux articles et brevets démontrent la possibilité de séparer du glucose d'un acide comme l'acide sulfurique par exclusion ionique. Par exemple, l'acide sulfurique peut être

repoussé par une résine chargée positivement, alors que le glucose est absorbé dans les interstices de celles-ci et circule plus lentement que l'acide dans la colonne.

Dans une étude, il y a ainsi séparation du glucose de l'acide sulfurique et de l'acide acétique par un système de chromatographie à lit mobile simulé (*=simulated moving bed (SMB)*) à neuf zones. Par cette méthode, 88 % du glucose est récupéré avec une pureté de 100 % [Wooley *et al.*, 1998]. L'utilisation d'un procédé SMB à neuf zones permet dans ce cas de réaliser deux différentes séparations avec un seul système, plutôt que d'utiliser deux systèmes de chromatographie à lit mobile simulé en série, réduisant ainsi le coût d'investissement. L'article présente une simulation par ordinateur permettant l'optimisation de la séparation, outil indispensable lorsqu'un système à neuf zones est utilisé.

Le système de chromatographie à lit mobile simulé est un système de chromatographie en continu qui simule un écoulement de la phase mobile liquide circulant à contre-courant avec un écoulement de la phase stationnaire solide comme un lit de résine. Normalement, un procédé SMB contient des lits fixes de résine connectés en circuit fermé, avec des entrées et des sorties. La simulation du mouvement peut être réalisée en changeant la localisation de l'alimentation [Wahnon, 2008]. La chromatographie à lit mobile simulé est une technologie récente nécessitant une moins grande dilution qu'une chromatographie conventionnelle [ARI, 2008].

Un brevet décrit la séparation d'un acide de sucre par exclusion ionique avec résine échangeuse d'anions dans un procédé SMB [Lawrence et Russo Jr., 1999]. Dans cette étude, l'acide est adsorbé dans la résine, alors que le glucose non ionique passe tout droit dans la colonne. Ainsi, le glucose circule plus vite dans la résine que l'acide, à l'inverse des méthodes utilisant une résine cationique, permettant l'obtention d'une solution d'acide ayant une plus grande pureté. Cette méthode est différente de l'adsorption de l'acide sur résine, puisque l'acide n'a pas besoin d'une étape supplémentaire d'élution pour être récupéré.

Cette méthode de séparation du glucose de l'acide devrait être testée, puisque l'hydrolysat contient aussi du sulfate d'ammonium.

### Séparation Glucose/Sel

Un brevet écrit par la compagnie *Iogen* décrit l'utilisation de la chromatographie par exclusion ionique pour la séparation du glucose d'un sel contenant du sulfate tel que le sulfate d'ammonium ou le sulfate de sodium à pH 5-10 et à une température de 45 à 80°C [Foody et Tolan, 2006]. La chromatographie est réalisée dans un système de chromatographie à lit mobile simulé ou dans un système de chromatographie à lit mobile simulé amélioré (*=improved simulated moving bed (ISMB)*) avec une résine échangeuse de cations. Un essai à grande échelle a été réalisé avec un procédé SMB de 6700 L remplis de résine échangeuse de cations (Résine UBK530, de la compagnie Mitsubishi Chemical). L'alimentation, ayant un pH de 7.5-8 contenait, entre autres, 153 g/L de glucose et 145 g/L de sulfate de sodium. Celle-ci a été alimentée à 4 L/min, avec de l'eau pour dilution selon un facteur eau/alimentation de quatre.

Un article utilise la résine Dowex 50Wx2 pour la séparation du NaCl du glucose par exclusion ionique [Asher, 1956]. Cette résine est une résine fortement acide échangeuse de cations. Cette étude a permis de prouver qu'une meilleure séparation a lieu à 80°C qu'à température pièce, due entre autres à une diminution de la viscosité. Avec ces conditions, la récupération du glucose est d'environ 95 à 100 %. De plus, différentes résines Dowex ont été comparées pour la séparation désirée. Il est connu que le sucre ne peut pas être séparé avec une résine fortement basique échangeuse d'anions sous la forme  $H^+$  telle que Dowex 1, puisque le sucre est adsorbé sur la résine.

La chromatographie par exclusion ionique est utilisée pour la récupération des sucres à partir de mélasse de betterave [Riffer, 1976]. Une résine échangeuse d'ions adsorbe sélectivement les sucres neutres, alors que les impuretés ioniques organiques ou inorganiques ainsi que les molécules volumineuses sont sélectivement exclues par l'effet Donnan. Par la suite, de l'eau est ajoutée dans la colonne pour éluer et éventuellement recueillir une fraction d'impuretés d'abord, puis une solution de sucres ensuite. La résine utilisée est une résine fortement acide échangeuse de cations (sous forme de gel) contenant 4 % de divinylbenzène. La chromatographie est réalisée à 80°C, à pression atmosphérique. Dans cette étude, 0.04 BV (BV = Volume de lit) de la solution à 80°C est ajouté à la colonne. Le débit de sortie est ajusté à

0,12 BV/h. Puis, 0,08 BV d'eau chaude est ajoutée. Les étapes sont ensuite répétées dans le but de purifier un plus grand volume en mode cyclique continu.

La compagnie *Semba Bioscience* vend des systèmes de chromatographie à lit mobile simulé. La compagnie mentionne que le système peut séparer le glucose de la solution contenant le sel et l'acide par exclusion ionique avec une résine à larges particules. Le système tolère 25 % d'acide sulfurique (maximum : pH=-1) et une température de 60°C maximum. Un essai pour la séparation du sulfate de sodium (400 g/L) du glucose (100 g/L) a permis la séparation de 1 g/min de glucose. Le système industriel peut opérer pendant 1 an sans interruption. Un facteur de dilution d'environ 2 est à prévoir, selon le directeur technique de la cie (information reçue par courriel en octobre 2009).

### 2.2.6 Chromatographie par échange ionique

La chromatographie par échange ionique est utilisée pour l'extraction d'ions d'une solution de sucres [Shaw et Wilson, 1983]. Pour une chromatographie à échange cationique, la solution contenant les cations alimente une colonne contenant une résine anionique. Les cations s'adsorbent alors sur les sites anioniques de la résine. Lorsque les sites anioniques sont saturés, une étape de régénération a lieu, c'est-à-dire qu'une solution régénérante comme de l'acide sulfurique circule dans la colonne afin de désorber les cations de la colonne et de régénérer la résine. Dans ce cas-ci, l'anion de l'acide, le sulfate, se lie avec le cation de la résine formant un sel soluble, alors que l'hydrogène remplace le cation sur le site anionique de la résine [Foody et Tolan, 2009].

Cette chromatographie est utilisée industriellement pour la déminéralisation de solution de sucre, dans le but d'enlever les impuretés. Ces procédés consistent normalement à enlever les cations lors d'une chromatographie par échange cationique, puis à enlever les anions lors d'une deuxième étape de chromatographie par échange anionique [Foody et Tolan, 2009].

Par contre, comme l'hydrolysats de ce projet est très concentré ioniquement, cette technique nécessitera certainement un équipement de très grande dimension ainsi qu'une grande dilution.

De plus, des solutions de régénérations sont nécessaires, créant des sels, à l'inverse des procédés d'adsorption de l'acide sur résine ou de chromatographie par exclusion ionique.

### **2.2.7 Séparation par adsorption de l'acide sur résine échangeuse d'ions**

Dans le cadre de cette recherche, le but de la séparation par adsorption de l'acide sur résine est d'extraire l'acide sulfurique de l'hydrolysats contenant aussi un sel et du glucose. Ceci est surtout réalisé afin de diminuer la charge ionique à séparer par électrodialyse ou par électrolyse membranaire afin de diminuer la demande énergétique de ces procédés. Dans le cas où le glucose serait séparé du sel par exclusion ionique plutôt que par une technique de séparation membranaire, l'acide devrait tout de même être séparé par une autre méthode comme celle-ci.

#### **Principe de fonctionnement**

Une solution acide pouvant contenir des sels et/ou des sucres alimente une colonne contenant une résine basique échangeuse d'anions. La solution traverse la colonne entraînant avec elle les sels et/ou les sucres, alors que l'acide libre est adsorbé sur la résine. L'acide est ensuite récupéré à l'aide d'un éluant comme de l'eau ou une base faible.

#### **Revue de la littérature**

La compagnie *Iogen Energy Corporation* a obtenu un brevet sur la récupération d'un acide ou d'un sel organique à partir d'une solution d'hydrolysats contenant du glucose [Wahnon, 2008]. La technique consiste à alimenter une ou plusieurs colonnes contenant une résine faiblement basique échangeuse d'anions permettant l'adsorption de l'acide minéral comme l'acide sulfurique à la résine. Les glucides ne sont pas retenus et passent tout droit dans la colonne. L'acide est ensuite récupéré avec un éluant comme de l'hydroxyde d'ammonium ou de l'eau. Le pourcentage de récupération du sucre est d'environ 98 %, alors que plus de 90 % de l'acide minéral est récupéré. Le système utilisé est préférablement un système de chromatographie à lit mobile simulé ou à lit mobile simulé amélioré. L'acide minéral contenu dans l'alimentation a préférablement une concentration de 1 à 50 g/L. Bien que l'utilisation d'une résine faiblement basique soit préférée, une autre méthode consiste à utiliser une résine fortement basique. Cette technique permet l'échange d'anions entre la résine et l'alimentation. L'anion

de l'acide minéral est alors lié à la résine, alors que l'utilisation d'une résine faiblement basique permet l'adsorption de l'acide minéral à la résine [Wahnon, 2008].

Un article [Craig *et al.*, 1998] décrit l'utilisation du système Recoflo d'*Acid Purification Unit (APU)* de la compagnie *Eco-Tec* pour la séparation de l'acide sulfurique du sulfate de sodium. La solution contenant un acide, un sel et des minéraux alimente le système contenant une résine échangeuse d'ions. L'acide libre est alors adsorbé sur la résine, alors que la solution contenant les sels et les minéraux passe tout droit. L'acide est ensuite récupéré en faisant circuler de l'eau (éluant) à contre-courant dans la colonne. Cette technique a permis de récupérer une solution contenant 288 g/L de sulfate de sodium et une autre solution contenant 453.5 g/L d'acide sulfurique. Le pourcentage de récupération de l'acide est d'environ 90 %, alors que le pourcentage de récupération du sulfate de sodium est d'environ 88 %. Une température d'alimentation de 80°C ne détériore pas la résine. La technologie industrielle *APU* est brevetée conjointement par *Eco-Tec* et Paprican. Le système est présentement utilisé à l'échelle commerciale pour traiter 50 tonnes/jour de solutions contenant du sulfate de sodium et de l'acide sulfurique. Des centaines de systèmes *APU* ont été installés dans le monde depuis 1979 [Craig *et al.*, 1998; Paleologou *et al.*, 1999; Eco-Tec, ].

Un autre système industriel permettant l'adsorption de l'acide sur résine est vendu par la compagnie *Gütling* et se nomme *KOMParet retardation system* [Gütling, s. d.]. Ce système est très semblable au système *Recoflo* de *Eco-Tec*.

Des travaux décrivent la séparation d'un acide minéral fort comme l'acide sulfurique d'une solution contenant du matériel organique soluble [Foody et Tolan, 2009]. Cette séparation est réalisée grâce à l'utilisation d'une colonne contenant une résine fortement basique échangeuse d'anions permettant l'adsorption de l'acide minéral fort. Il n'y a pas d'interaction entre la résine et les molécules organiques.

L'adsorption de l'acide sur résine est la technologie la plus utilisée pour la purification de liqueur mixte provenant de l'industrie des métaux, due à sa simplicité, à son faible coût, à sa performance supérieure et à sa fiabilité [Agrawal et Sahu, 2009]. Ainsi, cette technologie

semble être bien adaptée à ce projet. Par contre, des essais devront être faits afin de s'assurer que le glucose est entièrement récupéré.

### **2.2.8 Séparation par adsorption du glucose sur résine**

Une chromatographie permettant l'adsorption du glucose plutôt que l'adsorption des ions serait certainement préférable dans ce projet, puisque les concentrations en acide et en sel de l'hydrolysate sont beaucoup plus élevées que sa concentration en sucre.

La compagnie *BlueFire Éthanol* utilise un brevet (technologie de la *Arkenol*) sur la séparation du glucose et de l'acide sulfurique par adsorption du glucose sur résine fortement acide échangeuse de cations. Suite à l'adsorption du glucose sur la résine, l'acide demeurant dans la colonne est retiré en faisant circuler un gaz ne contenant pas d'oxygène. Le glucose est par la suite récupéré par un lavage à l'eau. Cette technique permet la récupération de 98 % du glucose. L'acide est ensuite concentré par évaporation pour recyclage. La compagnie utilise un système de chromatographie à lit mobile simulé pour cette séparation, à son usine située au Japon [W. A. Farone et Cuzens, 1996b]. Comme l'hydrolysate spécifique à ce projet de maîtrise contient un sel en plus de l'acide sulfurique, cette méthode de chromatographie devra être prouvée.

### **2.2.9 Concentration par compression mécanique de la vapeur**

La compression mécanique de la vapeur (CMV) est une technologie permettant la concentration d'une solution, tout comme l'évaporateur à multiples effets. Par contre, la CMV requiert une moins grande consommation d'énergie que l'évaporateur à multiples effets.

Dans ce projet, l'acide sulfurique devra être concentré avant son recyclage dans le procédé. Comme l'acide sulfurique possède une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau ( $T=337^{\circ}\text{C}$ ) et que l'évaporation de l'eau d'une solution d'acide produit un faible retard à l'ébullition, l'utilisation de la CMV est favorisée [Bédard *et al.*, 2002].

Un article fait mention de la concentration d'une solution d'acide sulfurique à l'aide d'un système par CMV pour la compagnie Nexans située à Montréal [Bédard *et al.*, 2002]. La compagnie Nexan a été la première compagnie Nord-Américaine à utiliser un système de CMV, en 2001. Le système utilisé est en polymère afin d'être résistant à l'acide sulfurique fortement corrosif, et provient de la compagnie Hadwaco, un fabricant finlandais. Le système a été opéré à une pression intérieure de 200 millibars, correspondant à une température d'ébullition de 60°C, pour diminuer le pH d'une solution d'acide sulfurique de 1.7 à 1.0. Le débit de l'eau évaporée puis condensée représente 97 % du débit de la solution initiale, et elle a un pH de 3.0. Le coût total incluant l'ingénierie, le bâtiment et la mise en route est d'environ 250 \$/kW thermique ("kW thermique" = puissance requise par un évaporateur simple effet).

Voici une figure présentant le système de concentration par CMV de la cie Hadwaco :

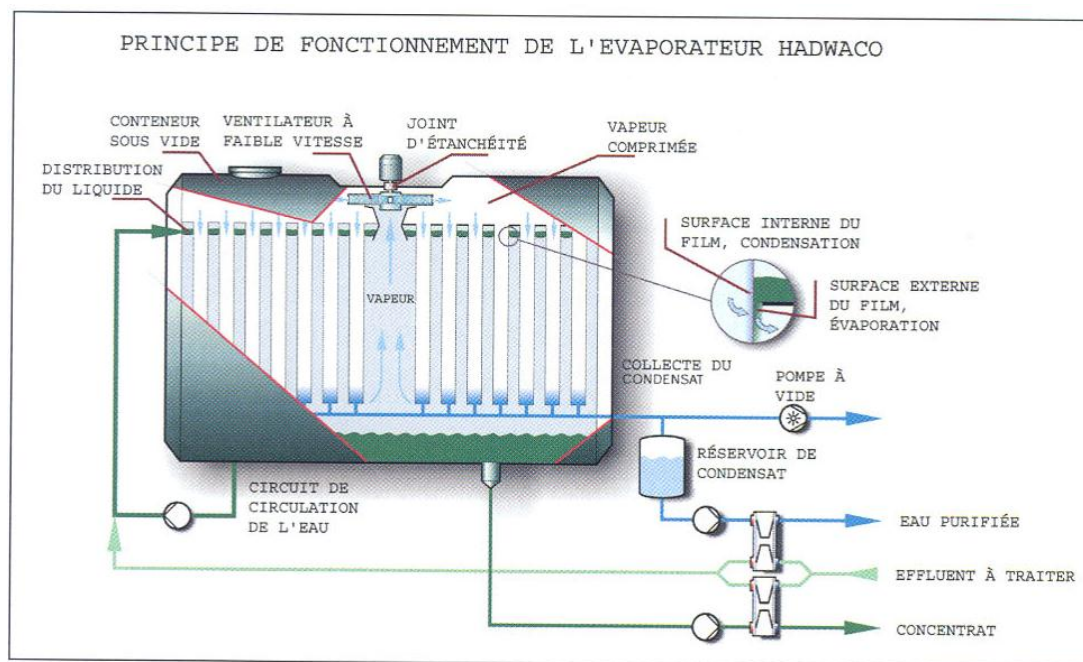


Figure 2.8 : Système de concentration par CMV industriel de la cie Hadwaco [Bédard *et al.*, 2002]

### 2.2.10 Pyrolyse du sulfate d'ammonium

Dans le cas où la base utilisée pour l'étape de neutralisation partielle est de l'ammoniac gazeux ou de l'hydroxyde d'ammonium, celle-ci formera du sulfate d'ammonium en présence



d'acide sulfurique. Afin que le procédé soit rentable, l'acide sulfurique et la base doivent être récupérés et recyclés dans le procédé.

La pyrolyse du sulfate d'ammonium permet le recyclage de l'acide sulfurique et de l'ammoniac. La pyrolyse doit être effectuée à une température d'environ 280°C, en présence d'acide sulfurique. Il y a ensuite évaporation de l'ammoniac gazeux, puis condensation de celui-ci. Une partie de l'acide sulfurique est réutilisé pour la pyrolyse, alors que le reste est retiré [Hansen, 2002].

Un brevet de la compagnie *Iogen* décrit une méthode permettant la récupération de l'acide sulfurique et de l'ammoniac à partir de sulfate d'ammonium. Il y a d'abord transformation du sulfate d'ammonium à environ 400°C en ammoniac et en produit de décomposition, un sel contenant du sulfate, tel que le pyrosulfate d'ammonium. L'ammoniac est ensuite récupéré. Puis, de l'eau est ajoutée au produit de décomposition, donnant un écoulement contenant un sel de sulfate et/ou un sel de bisulfate et/ou de l'acide sulfurique. Il y a ensuite séparation des sels de l'acide sulfurique par adsorption de l'acide sur résine échangeuse d'ions [Curren *et al.*, 2007].

## **2.3 Présentation globale des différentes méthodes de séparation envisagées**

La solution obtenue suite à l'hydrolyse de la cellulose contient beaucoup d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium ou de sulfate de sodium et peu de glucose. Suite à la revue de la littérature, plusieurs options de procédés sont envisagées pour la purification du glucose et la récupération de la base et de l'acide. Une d'entre elles est la suivante :

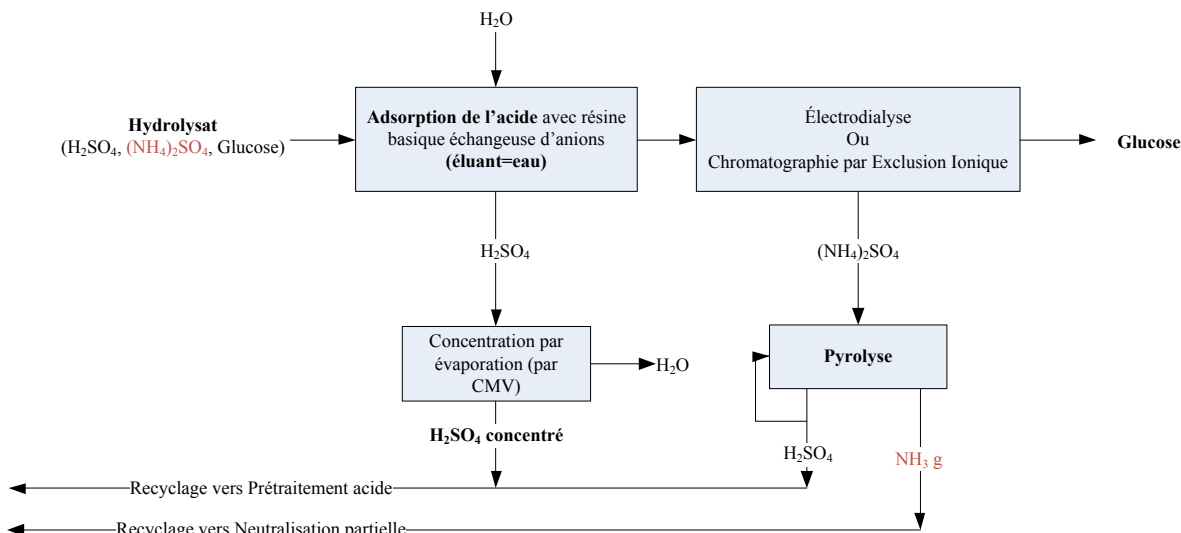


Figure 2.9 : Option de séparation possible (Adsorption de l'acide + Électrodialyse ou Chromatographie)

L'acide sulfurique pourrait d'abord être enlevé grâce à une résine adsorbant l'acide. Celui-ci pourrait ensuite être concentré par évaporation grâce à un évaporateur par compression mécanique de la vapeur, puis être recyclé dans le procédé. Le sulfate d'ammonium et le glucose pourraient être séparés par une autre méthode telle que par la chromatographie par exclusion ionique ou par électrodialyse. Puis, le sulfate d'ammonium pourrait être transformé en ammoniac gazeux et en acide sulfurique par pyrolyse à environ 280°C [Hansen, 2002; Curren *et al.*, 2007].

Une autre option serait simplement de séparer entièrement l'hydrolysat par électrodialyse, puis de pyrolyser le sulfate d'ammonium. Par contre, ceci demanderait une plus grande demande énergétique que lors de l'enlèvement préliminaire de l'acide sulfurique à l'aide d'une résine.

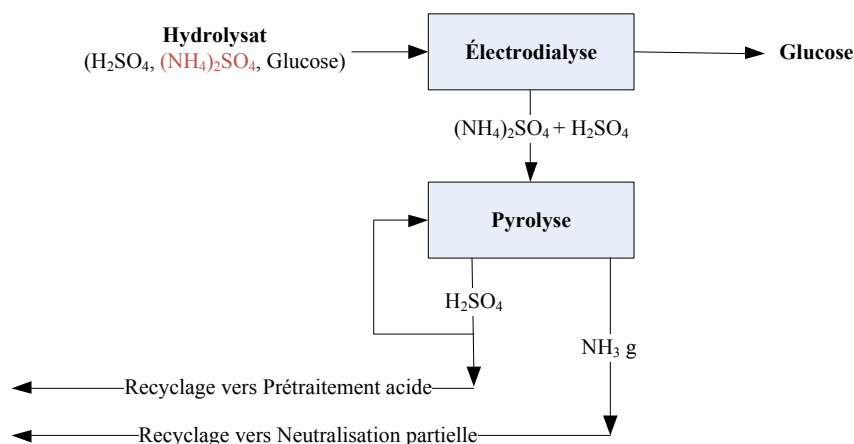


Figure 2.10 : Option de séparation possible (Électrodialyse)

Une troisième option de séparation est envisageable :

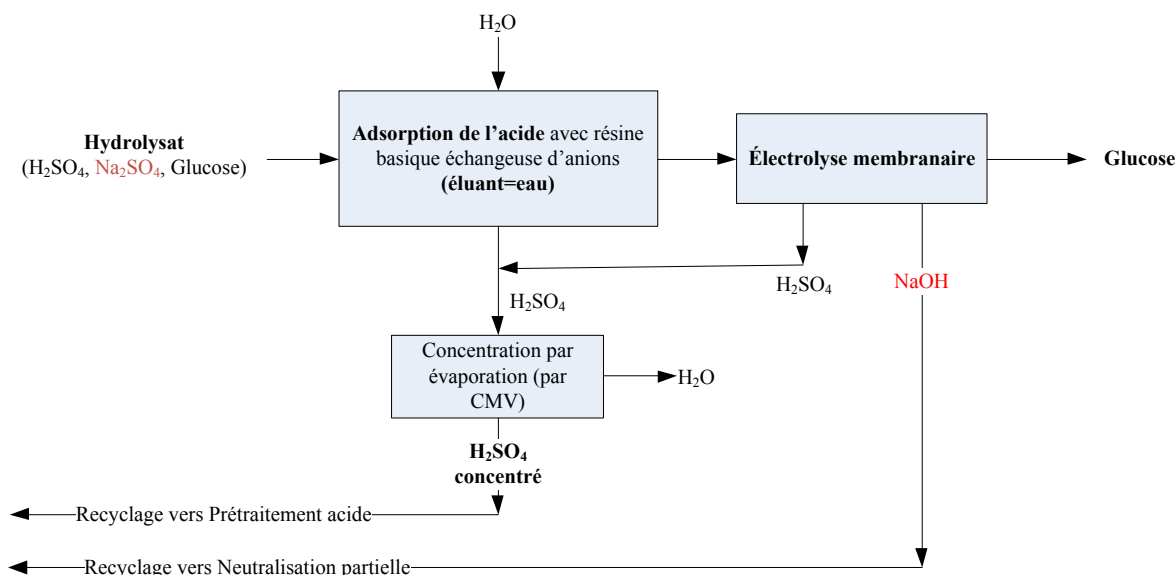


Figure 2.11 : Option de séparation possible (Adsorption de l'acide + Électrolyse membranaire)

Cette option permet de reformer l'acide et la base conjugués à partir du sel directement lors de la purification de la solution de glucose par électrolyse membranaire. Ainsi, l'étape supplémentaire de pyrolyse du sel n'est plus nécessaire. Tel qu'expliqué dans la section 12, cette méthode ne peut pas être employé avec le sulfate d'ammonium, mais pourrait l'être avec du sulfate de sodium. Ainsi, du NaOH devrait être utilisée pour la neutralisation partielle plutôt que de l'ammoniac. Par contre, à l'inverse du sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium est inhibiteur au métabolisme des levures à une concentration d'environ plus de 5 g/L [Walton *et al*, 2010]. Ainsi, une séparation plus complète sera nécessaire avant la fermentation.

Différentes méthodes de séparation énumérées dans cette section ont été testées afin d'évaluer le meilleur procédé dans le cas d'une production industrielle d'éthanol cellulosique utilisant la méthode d'hydrolyse de la cellulose développée lors de ce projet de maîtrise. Les méthodologies et résultats sont présentés au chapitre 3.

# CHAPITRE 3 EXPÉRIMENTATIONS, RÉSULTATS ET ANALYSE

## 3.1 Hydrolyse de la cellulose

### 3.1.1 Méthode utilisée

Tous les essais d'hydrolyse de la cellulose à petite échelle ont été réalisés de la façon suivante :

- 1) Mesurer le pourcentage d'humidité de la cellulose (environ 60-65 %)
- 2) Placer la cellulose humide dans un erlenmeyer de 250 ml (La masse de cellulose est d'environ 2-6 g humides. Elle est broyée en petits morceaux, puisqu'elle a préalablement été pressée pour enlever le surplus d'eau.)
- 3) Préparer la solution acide en mélangeant le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-98 % à de l'eau distillée (normalement 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en tenant compte de l'humidité de la cellulose)
- 4) Refroidir la solution acide à 5-10°C

### GONFLEMENT DE LA CELLULOSE (=PRÉTRAITEMENT ACIDE)

- 5) Ajouter la solution acide à la cellulose humide, dans le but d'obtenir la concentration acide désirée (normalement 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Mélanger à l'aide d'une tige de verre. Vérifier l'augmentation de la température à l'aide d'un thermomètre.
- 6) Placer l'erlenmeyer dans un bain thermostaté à 30°C. Laisser dans le bain 1-2 h à 30°C, avec agitation aux 15 minutes environ à l'aide d'une tige de verre.

### NEUTRALISATION PARTIELLE

- 7) Suite au gonflement de la cellulose, placer l'erlenmeyer dans un bécher de 1 L contenant de l'eau glacée et ajouter goutte à goutte la solution basique désirée ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{NH}_3$  28-30 %) sous la hotte selon la quantité et la concentration voulue, avec agitation.

### HYDROLYSE

- 8) Placer l'ermeneyer à la température requise pour l'hydrolyse, le temps désiré (10-30 min à 121°C à l'autoclave ou 30-90 min à 100°C dans un bain thermostaté par exemple).

#### FILTRATION et ANALYSES

- 9) Refroidir l'ermeneyer à 20°C et filtrer sous vide dans un Büchner à l'aide d'un filtre en fibre de verre Fisher Brand.
- 10) Noter le volume, la masse et la coloration du filtrat.
- 11) Peser le culot obtenu et mesurer le pourcentage d'humidité de celui-ci.
- 12) Mesurer la concentration en glucose, en sulfate et en ammonium ou en sodium de l'hydrolysate. De même, mesurer la concentration en 5-HMF et en furfural.

Les concentrations en glucose, en 5-HMF et en furfural ont été déterminées grâce à l'utilisation d'un HPLC de marque Agilent, série 1100. Les glucides ont nécessité l'emploi d'un détecteur à indice de réfraction, alors que les aromatiques ont été détectés grâce à un détecteur UV-VIS. La colonne utilisée est la colonne RoA de la compagnie Phenomenex contenant 8% d'acide organique. Pour l'analyse, il y a injection de 30  $\mu$ L d'échantillon, puis élution à 0.6 ml/min d'une solution de 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Les mesures de la concentration en sodium et en ammonium ont été réalisées grâce à un système de chromatographie Dionex, modèle ICS-3000, avec détecteur de conductivité électrique. La colonne est une IonPac CS12A de 2x250 mm de la compagnie Dionex et l'éluant est de l'acide méthane sulfonique à 20 mM.

Les mesures de la concentration en sulfate ont été réalisées par spectrophotométrie, selon une méthode colorimétrique standard de la compagnie HACH (par précipitation du chlorure de baryum, avec pochettes SulfaVer) [Hach, 2002] .

Le pH de l'hydrolysate étant négatif (environ -0,4), cette mesure n'est pas utilisée pour l'analyse des résultats, puisque non précise avec le pH-mètre utilisé.

Le rendement de l'hydrolyse de la cellulose est calculé selon la masse totale de glucose obtenue comparativement à celle obtenue par une hydrolyse de cette même cellulose en utilisant la procédure standard pour la détermination quantitative des glucides dans la cellulose [ASTM International E1758-01, 2007].

La cellulose utilisée a été obtenue à partir d'un fractionnement de chanvre ou de tiges de triticales. Le fractionnement a été réalisé selon la méthode FIRSST décrite dans un brevet de la cie CRB Innovations et dans un article de la chaire de recherche [Chornet, 2008; Lavoie et al, 2011]. La cellulose utilisée contient environ 7 % de lignine et est composée d'environ 90 % de glucose.

Ces deux types de biomasse ont été sélectionnés et utilisés dans le cadre de ces travaux puisqu'ils ont un grand potentiel dans l'industrie des bioénergies. Les tiges de triticales sont des résidus obtenus par des agriculteurs au Canada. Le chanvre a une croissance très rapide et pourrait potentiellement être cultivé sur des terres marginales dans le but d'être partiellement ou totalement transformé en éthanol.

### 3.1.2 Résultats

Selon les différents essais effectués, on observe que plusieurs facteurs influencent le rendement d'hydrolyse de la cellulose :

- Durée et température du prétraitement et de l'hydrolyse
- Concentration et quantité de  $H_2SO_4$  lors du prétraitement et lors de l'hydrolyse
- Type, concentration et quantité de la base utilisée (NaOH 20-50% ou  $NH_3$  10-29 %)
- Type de cellulose utilisée (de même que la concentration en lignine).

### Concentration en acide sulfurique lors du prétraitement

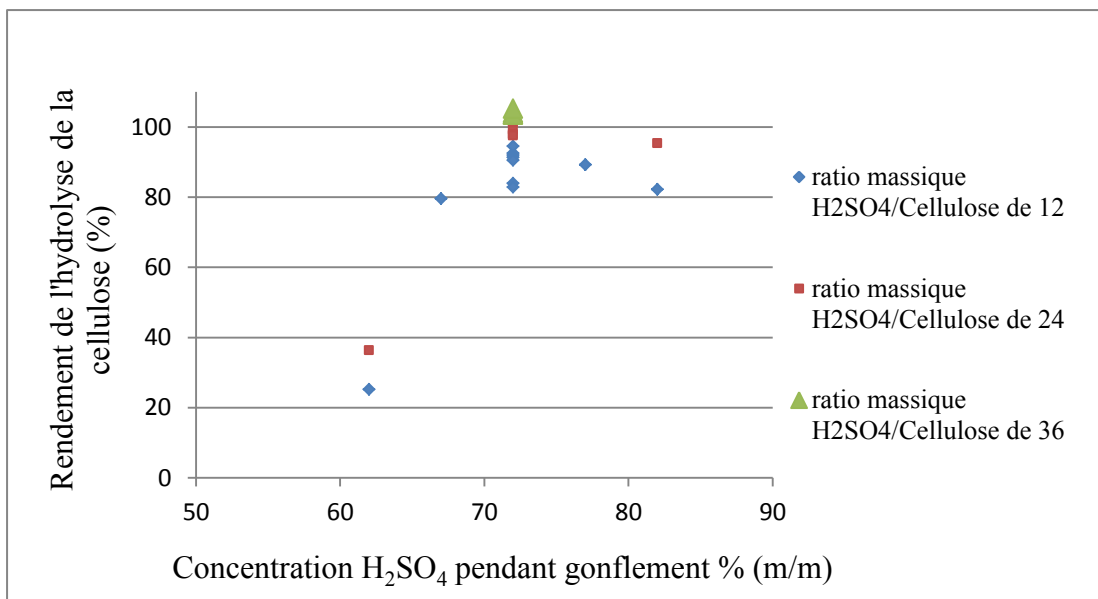


Figure 3.1 : Concentration et quantité de l'acide pendant le prétraitement vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticale (pour une hydrolyse de 10 min à 121°C dans l'autoclave, avec un ratio molaire  $H^+/OH^-$  de 2.3 lors de l'ajout de NaOH 18-23 %, pour une concentration en  $H_2SO_4$  lors de l'hydrolyse d'environ 208-267 g/L)

À la Figure 3.1, on observe que la concentration optimale en  $H_2SO_4$  pendant le prétraitement de 2 h à 30°C est d'environ 72-77 %. On remarque qu'à 73 %  $H_2SO_4$ , le ratio molaire  $H_2O / H_2SO_4$  est de 2.0.

Ainsi, ce schéma représente certainement l'arrangement de l'acide sulfurique et de l'eau lors de l'étape de gonflement de la cellulose :

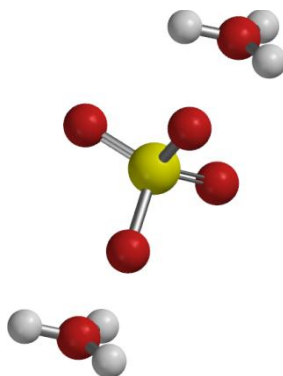


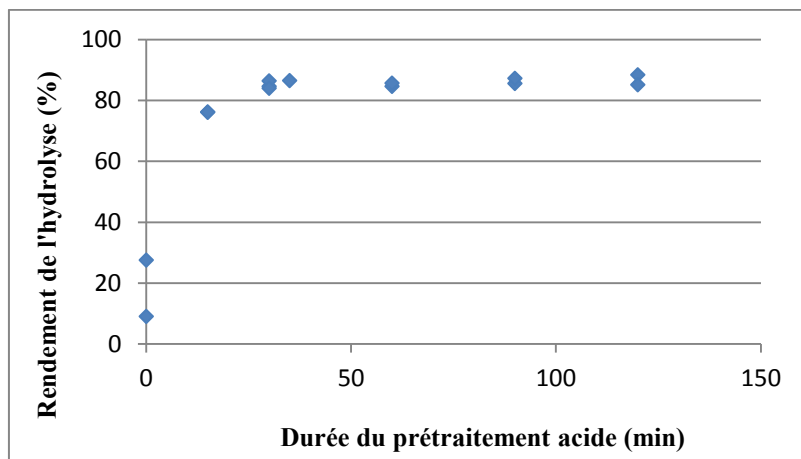
Figure 3.2 : Schéma représentant probablement l'arrangement entre l'acide sulfurique et l'eau lors de l'étape du gonflement de la cellulose (rouge : oxygène / jaune : soufre / blanc : hydrogène)



Le sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se retrouverait entre deux molécules d'eau protonées ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) par le milieu acide.

Un plus grand ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Cellulose sèche, donc une plus grande quantité d'acide, permet d'obtenir un meilleur rendement d'hydrolyse.

### Durée du prétraitement



**Figure 3.3: Durée du prétraitement vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticale** (pour une concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 72 % pendant le prétraitement à 30°C, une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, un ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Cellulose sèche de 36, un ratio molaire  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  de 2.5 lors de l'ajout de NaOH 20 %)

Un minimum de 30 minutes de prétraitement acide semble nécessaire afin d'atteindre des rendements d'hydrolyse maximums; ceci avait d'ailleurs été prouvé par Karine Bélanger avec la  $\alpha$ -cellulose de Sigma [Bélanger, 2005]. Une durée de 4 h du prétraitement plutôt que de 30 minutes ne semble pas augmenter le rendement de façon significative.

On observe qu'une hydrolyse sans prétraitement donne un rendement d'environ 9-28%. Dans le cas contraire (avec prétraitement, sans hydrolyse), un rendement d'environ 8-13% est obtenu (voir figure 3.13).

### Ratio molaire $H^+/NH_3$ ou $H^+/OH^-$ et type de cellulose utilisée

Le ratio molaire  $H^+/NH_3$  est utilisé lorsque du  $NH_3$  (aq) 28-30% est utilisée comme base pour la neutralisation partielle, alors que le ratio  $H^+/OH^-$  est utilisé lors de l'utilisation de NaOH comme base. Ces deux ratios sont comparés directement puisqu'ils représentent une neutralisation partielle du  $H_2SO_4$ :

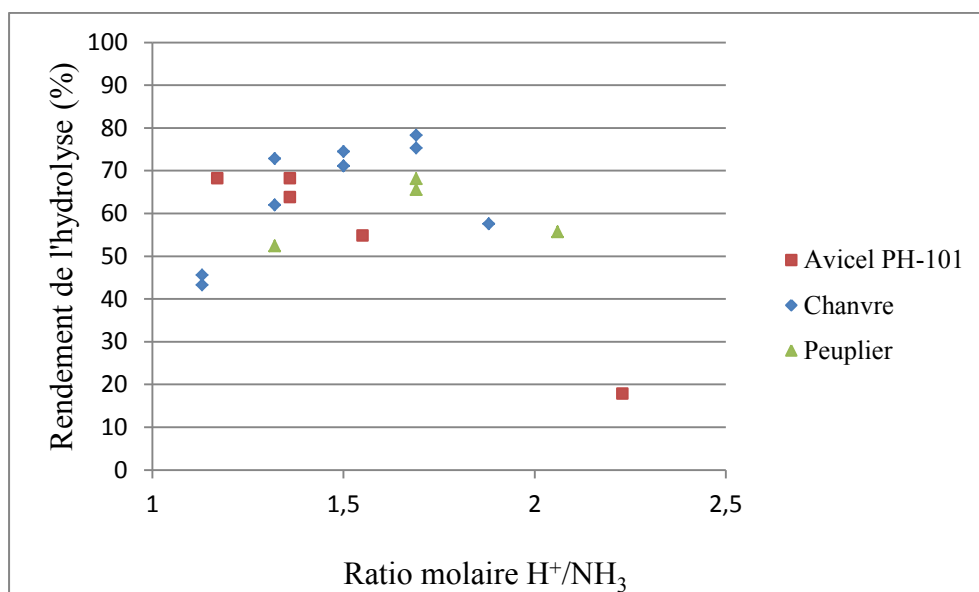
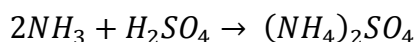
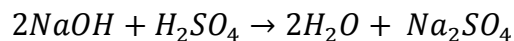


Figure 3.4: Ratio molaire  $H^+/NH_3$  vs hydrolyse de la cellulose Avicel PH-101, de la cellulose de chanvre et de Peuplier (pour une concentration en  $H_2SO_4$  de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 60 min à 100°C, du  $NH_3$  28-30 % comme base et un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose sèche de 12)

On remarque que le ratio  $H^+/NH_3$  optimal est différent dans le cas de différentes celluloses utilisées. Dans ces conditions (hydrolyse de 60 min à 100 °C), les celluloses de chanvre et de peuplier ont un ratio  $H^+/NH_3$  optimal d'environ 1.7, alors que celui de la cellulose Avicel PH-101 est inférieur ou égal à 1.2. Le fait de devoir utiliser une concentration acide plus élevée pour l'hydrolyse des celluloses de chanvre et de peuplier comparativement à la cellulose Avicel est peut-être dû, entre autres, à la présence de lignine dans celles-ci, alors que la cellulose Avicel n'en contient pas. Une étude indique que la récupération du glucose suite à l'hydrolyse acide de la cellulose est plus faible en présence de lignine [Xiang *et al*, 2003]. L'hypothèse émise par ce groupe de recherche est que le glucose formerait un complexe avec

la lignine soluble en présence d'acide. De plus, un degré de polymérisation ou de cristallinité élevé rendrait aussi l'hydrolyse de la cellulose plus difficile [Sun et Cheng, 2002].

On remarque aussi que le rendement d'hydrolyse optimal obtenu avec la cellulose de chanvre est légèrement supérieur au rendement obtenu avec la cellulose de peuplier. D'autres essais d'hydrolyse avec la cellulose de peuplier sont nécessaires afin de clarifier ce point.

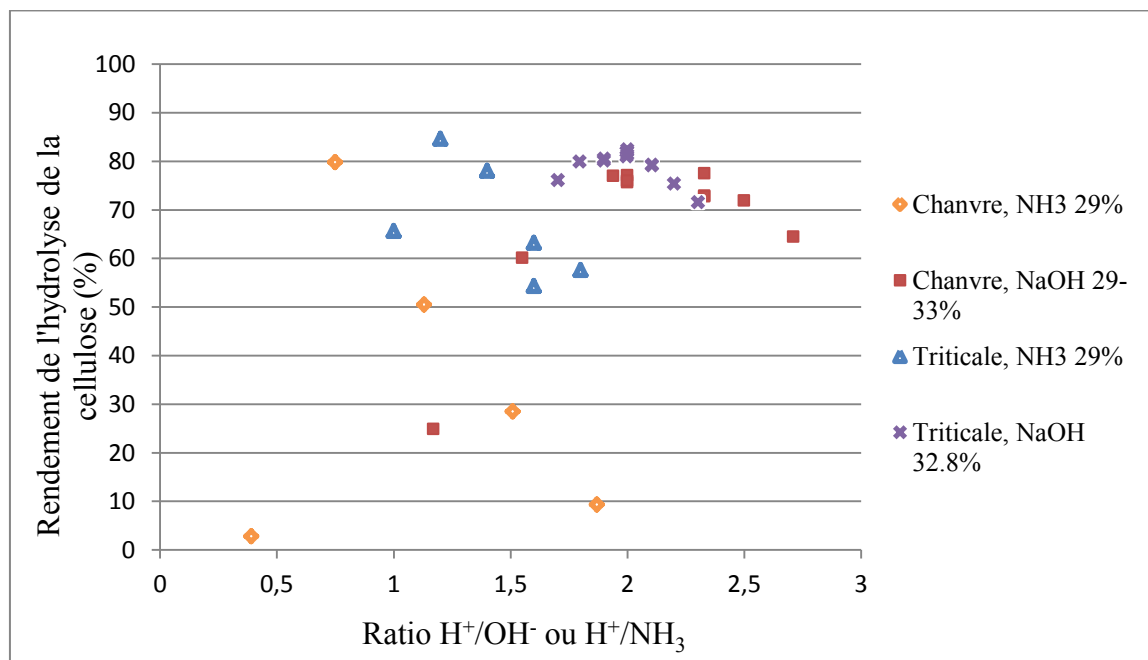


Figure 3.5 : Ratio molaire  $H^+/NH_3$  ou  $H^+/OH^-$  vs hydrolyse de la cellulose de triticale et de chanvre (pour une concentration en  $H_2SO_4$  de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 30 min à 121°C à l'autoclave et un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose sèche de 12)

On remarque encore une fois que le ratio  $H^+/NH_3$  optimal est différent dans le cas de différentes celluloses utilisées. Dans ces conditions (hydrolyse de 30 min à 121°C), le ratio  $H^+/NH_3$  optimal de la cellulose de chanvre est de 0.75 et celui de la cellulose de triticale est de 1.2. Par contre, on observe que le ratio  $H^+/OH^-$  optimal est d'environ 2.0 pour les celluloses de chanvre et de triticale dans ces conditions.

De plus, on remarque que peu importe la base utilisée (NaOH ou  $NH_3$ ), un rendement d'hydrolyse maximal d'environ 80 % peut être atteint dans ces conditions. En augmentant la quantité d'acide utilisée, les rendements seraient supérieurs à ceux présentés dans ce graphique (jusqu'à 100 %, ces résultats étant présentés au Tableau 3-1). Un ratio massique

$\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche de 12 a été utilisé lors de plusieurs essais afin de mieux comparer et d'optimiser les autres facteurs influençant l'hydrolyse. De plus, comme le recyclage de l'acide sulfurique et du sel obtenus dans l'hydrolysats est assez coûteux, il serait intéressant de réduire la quantité de ceux-ci au minimum. Ainsi, il serait intéressant de déterminer des conditions de durée, de température et de ratio  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+/\text{NH}_3$  permettant d'obtenir un rendement d'hydrolyse de plus de 90 % tout en utilisant le moins d'acide possible.

Voici les résultats obtenus dans le cas d'hydrolyse de cellulose de triticales de 10 min à 121°C à l'autoclave :

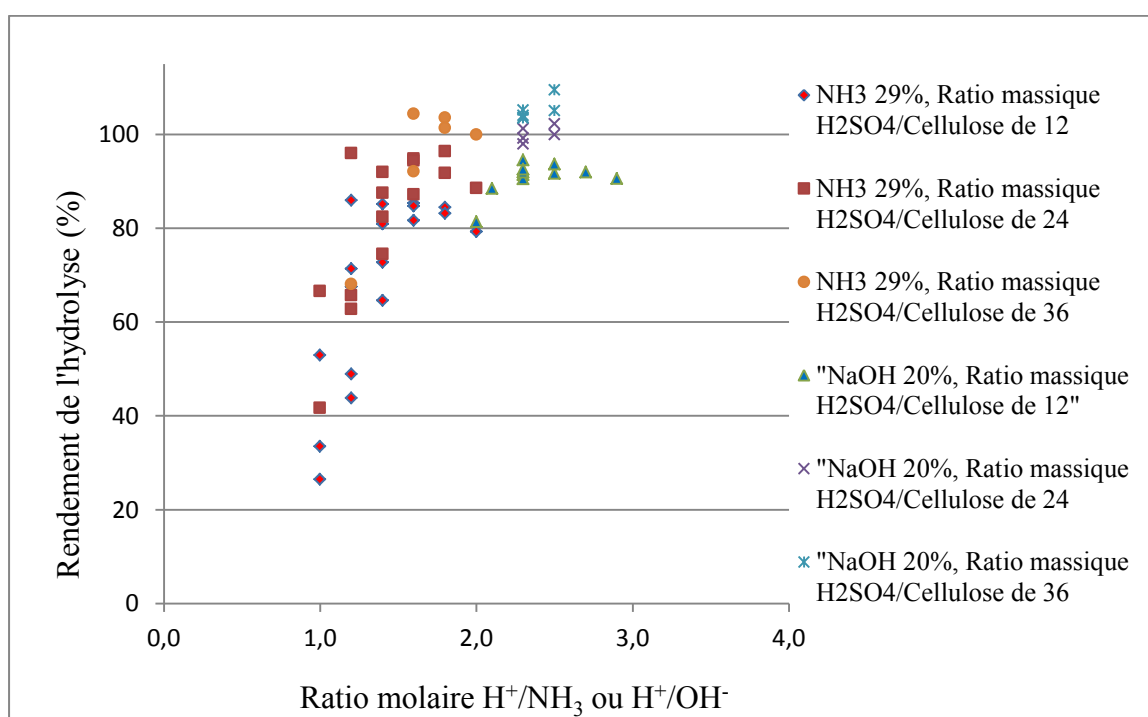


Figure 3.6 : Ratio molaire  $\text{H}^+/\text{NH}_3$  ou  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  vs hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave)

Dans ces conditions, le ratio  $\text{H}^+/\text{NH}_3$  optimal est d'environ 1.6 à 1.8, alors que le ratio  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  optimal pour le NaOH 20.0 % semble être d'environ 2.3 à 2.7. On observe que la répétabilité des essais utilisant le  $\text{NH}_3$  est mauvaise pour des ratios  $\text{H}^+/\text{NH}_3$  de 1.0 à 1.4, ceci étant peut-être dû à une évaporation variable de l'ammoniac lors des essais.

Tel que vu précédemment, on observe qu'un plus grand ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche donne de meilleurs rendements d'hydrolyse de cellulose.

### Concentration en NaOH

Le NaOH utilisé pour l'étape de la neutralisation partielle est originalement sous forme solide que l'on dissout dans de l'eau distillée. Comme il est intéressant d'obtenir un hydrolysats contenant une grande concentration en glucose, des essais d'hydrolyse ont été réalisés avec différentes concentrations de NaOH dissous, en espérant obtenir de bons rendements d'hydrolyse avec du NaOH très concentré.

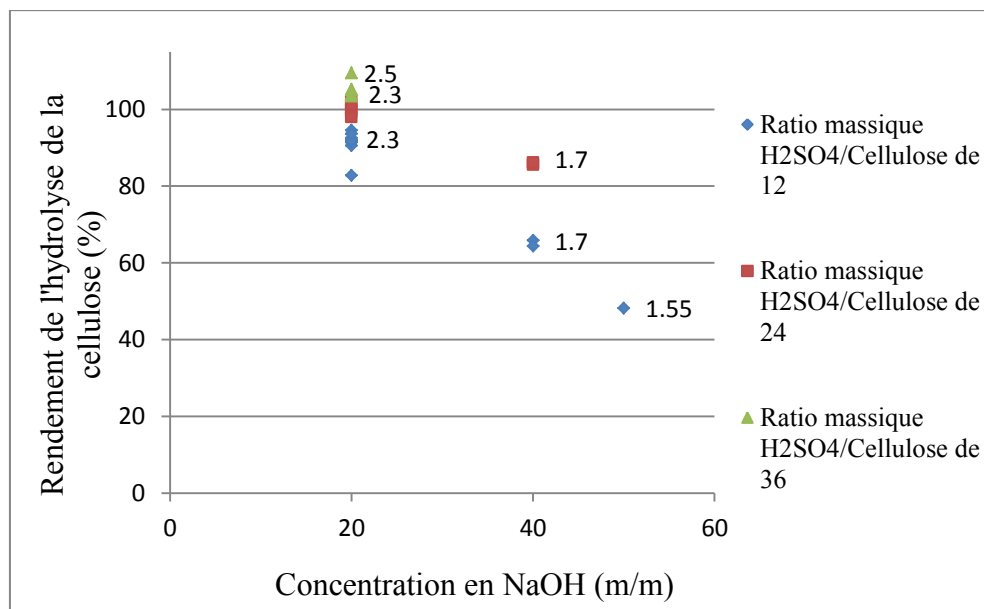


Figure 3.7 : Concentration en NaOH vs Rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticale (pour une concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, pour une concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 230 à 279 g/L pendant l'hydrolyse)

Les chiffres indiqués dans le graphique représentent le ratio molaire H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>.

La concentration optimale de NaOH est de 20 % ou moins. En augmentant cette concentration, le rendement diminue. Ceci semble être dû à une concentration d'eau minimale requise pour l'hydrolyse. On remarque encore une fois que le rendement est supérieur lorsque le ratio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/cellulose est augmenté.

Afin de maintenir la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> constante lors de l'hydrolyse, le ratio molaire H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> a été varié pour les différents essais. Ainsi, afin de s'assurer que la différence entre les résultats n'est pas seulement due à la variation du ratio molaire H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>, plusieurs essais d'hydrolyse ont été réalisés avec du NaOH 40 % en variant ce ratio. Le but étant encore de

déterminer des conditions expérimentales permettant d'obtenir une grande concentration en glucose finale.

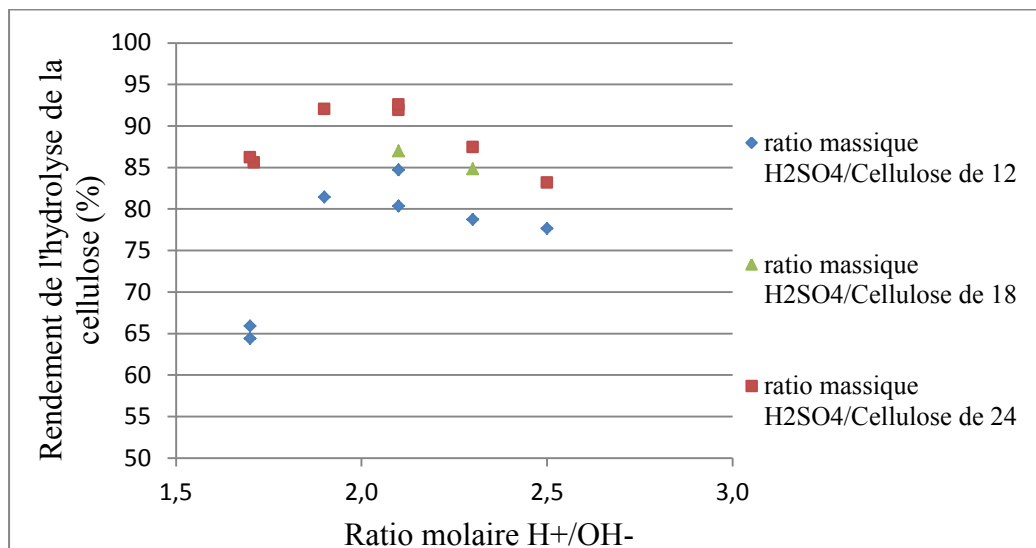


Figure 3.8 : Ratio molaire  $H^+/OH^-$  vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une concentration en  $H_2SO_4$  de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, une concentration de NaOH de 40 %)

Voici un graphique permettant une meilleure comparaison entre les essais avec NaOH 20 % et les essais avec NaOH 40 % :

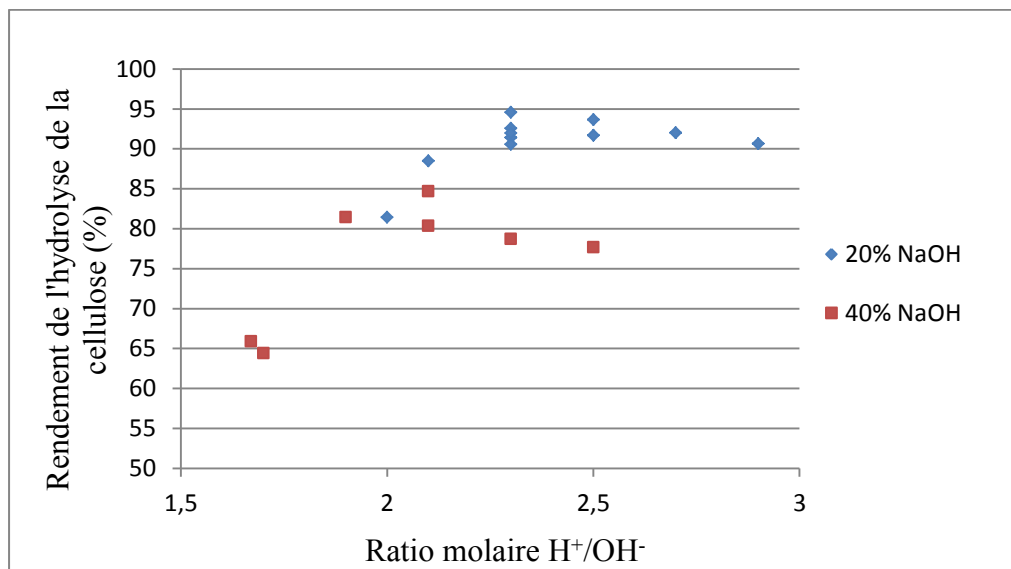


Figure 3.9 : Ratio molaire  $H^+/OH^-$  vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une concentration en  $H_2SO_4$  de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, pour un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose de 12)

On observe que le ratio  $H^+/OH^-$  optimal dans le cas de l'utilisation de NaOH 40 % est d'environ 1.9 à 2.1 (correspondant à 277 à 340 g/L  $H_2SO_4$ ), alors que le ratio optimal dans le

cas de l'utilisation de NaOH 20 % est d'environ 2.3 à 2.7 (correspondant à 240 à 290 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

On observe également que le rendement optimal obtenu avec l'utilisation de NaOH 20 % est d'environ 10 % supérieur au rendement obtenu avec le NaOH 40 %, dans le cas de l'utilisation d'un ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche de 12.

### Concentration en acide sulfurique lors de l'hydrolyse

Afin de vérifier si la concentration en acide sulfurique lors de l'hydrolyse est le seul facteur important déterminant le rendement de l'hydrolyse, et non pas la concentration en NaOH, la quantité d'eau ou le ratio  $\text{H}^+/\text{OH}^-$ , un graphique présente ici tous les essais d'hydrolyse ayant eu un gonflement standard (2 h à 30°C, 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ayant utilisé du NaOH comme base et ayant été hydrolysé pendant 10 min à 121 °C à l'autoclave :

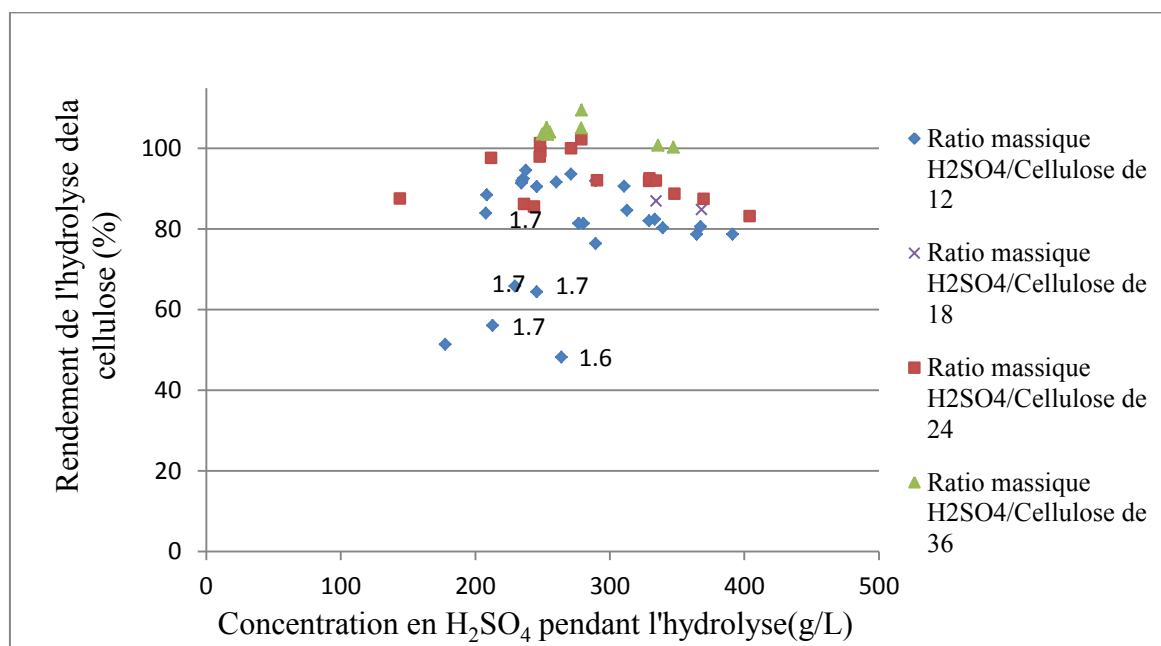


Figure 3.10 : Concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lors de l'hydrolyse vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de triticales (pour une concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse de 10 min à 121°C à l'autoclave, avec neutralisation partielle avec NaOH)

Les chiffres indiqués dans le graphique représentent le ratio molaire  $\text{H}^+/\text{OH}^-$ .

On remarque que la concentration en acide lors de l'hydrolyse n'est pas le seul facteur important influençant le rendement de l'hydrolyse de la cellulose. On observe que les essais

ayant eu de mauvais rendements pour une concentration en acide sulfurique qui semble correcte (environ 250 g/L) représentent majoritairement des essais avec ratio  $H^+/OH^-$  de 1.6-1.7 et concentration en NaOH de 40 %. Ainsi, la quantité de bases et/ou la quantité d'eau semblent aussi importants que la concentration en acide lors de l'hydrolyse de la cellulose.

### Durée de l'hydrolyse

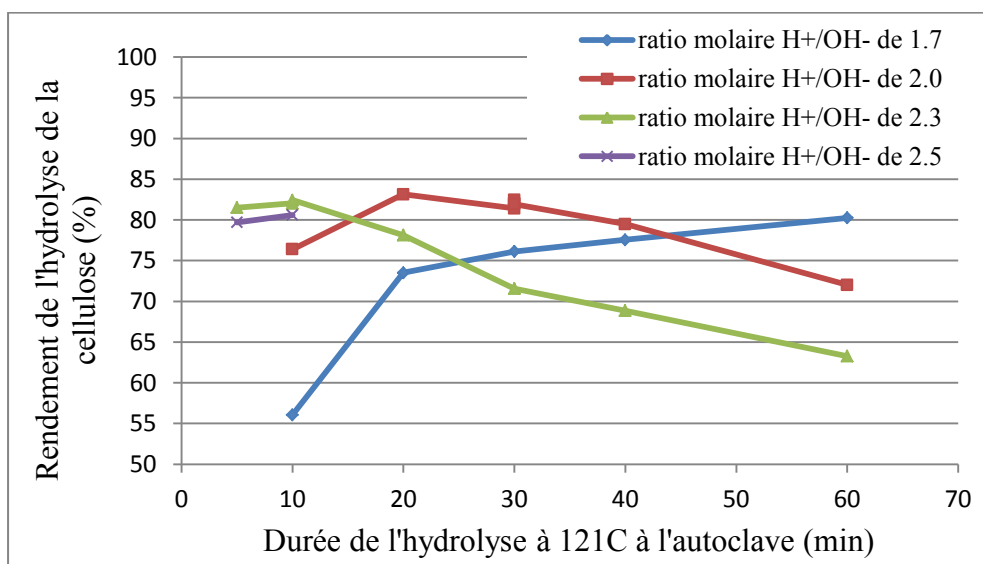


Figure 3.11 : Durée de l'hydrolyse et ratio  $H^+/OH^-$  vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en  $H_2SO_4$  de 72 % pendant le gonflement de 2 h à 30°C, avec une hydrolyse à 121°C à l'autoclave, avec un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose de 12, avec neutralisation partielle avec NaOH 32.8%)

On observe qu'en augmentant la concentration en acide sulfurique lors de l'hydrolyse, donc en ajoutant une moins grande quantité de bases lors de l'étape de neutralisation partielle, la durée optimale de l'hydrolyse est réduite. Ceci est positif dans le cas d'un procédé industriel, puisqu'une moins grande quantité de base est requise pour un temps d'hydrolyse plus petit (demande énergétique réduite), permettant aussi d'obtenir une plus grande concentration en glucose dans l'hydrolysate (demande énergétique de concentration du glucose réduite). Par exemple, la durée optimale de l'hydrolyse à 121°C pour un ratio  $H^+/OH^-$  de 1.7 est de 60 min ou plus, alors qu'il est de moins de 10 min pour un ratio de 2.3 ou de 2.5.



### Température et durée de l'hydrolyse

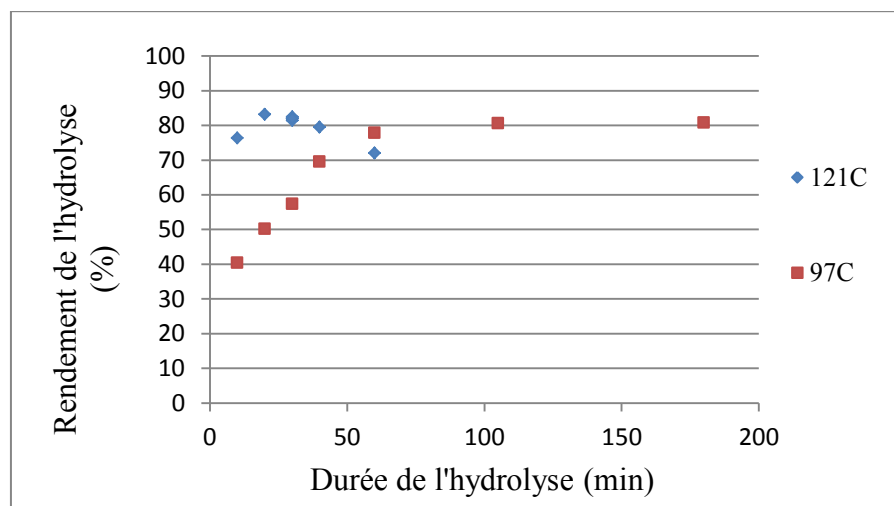


Figure 3.12 : Température et durée de l'hydrolyse vs rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en  $H_2SO_4$  de 72 % pendant le prétraitement de 2 h à 30°C, avec un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose de 12, avec ratio molaire  $H^+/OH^-$  de 2.0, avec neutralisation partielle avec NaOH 32.8 %)

On observe qu'un rendement maximal semblable est obtenu dans le cas d'hydrolyse à 97°C et 121°C. Par contre, l'hydrolyse à 97°C nécessite une plus longue durée qu'à 121°C.

Voici un graphique présentant le rendement de l'hydrolyse en fonction de la durée de celle-ci à 97-100°C, lorsque les conditions optimales de l'hydrolyse à 121°C ont été utilisées :

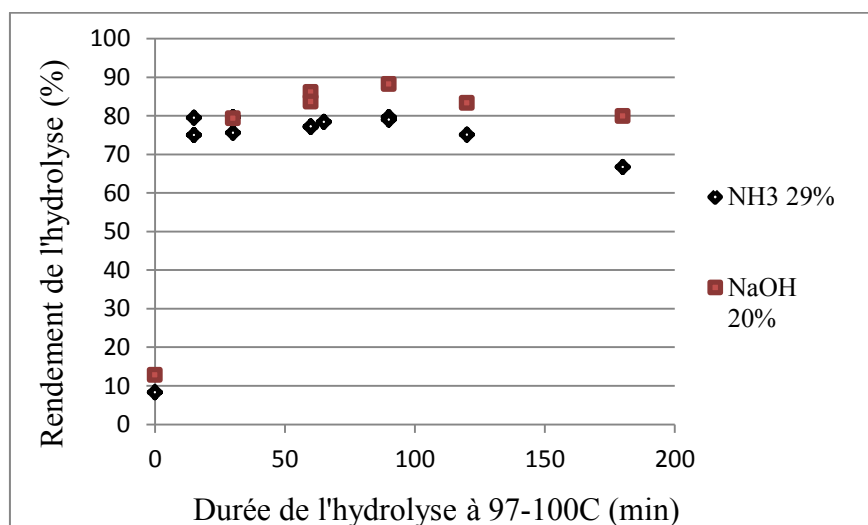


Figure 3.13: Durée de l'hydrolyse à 100°C vs Rendement de l'hydrolyse de la cellulose de tritcale (pour une concentration en  $H_2SO_4$  de 72 % pendant le prétraitement de 1-2 h à 30°C, avec un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose de 36. Dans le cas de l'utilisation de NaOH 20% : ratio molaire  $H^+/OH^-$  de 2.5. Dans le cas de l'utilisation de  $NH_3$  28-30% : ratio molaire  $H^+/NH_3$  de 1.8.)

Dans le cas de l'utilisation de  $\text{NH}_3$  pour la neutralisation partielle, une durée d'hydrolyse de 10 à 120 min à  $100^\circ\text{C}$  semble optimale dans ces conditions. Lors de l'utilisation de NaOH 20%, la durée optimale semble être d'environ 60 à 120 min dans ces conditions.

### Meilleures conditions expérimentales de l'hydrolyse de la cellulose

Tableau 3-1 : Meilleures conditions d'hydrolyse de la cellulose de triticale (pour un prétraitement standard de 2 h à 30°C avec 72 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et une hydrolyse de 10 min à 121°C)

# Tests	Ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose sèche	Base utilisée	Conc. Base % (m/m)	Ratio Molaire H <sup>+</sup> /OH <sup>-</sup>	Concentration en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pendant l'hydrolyse (g/L)	Conc. en glucose obtenue (g/L)	Rendements de l'hydrolyse (%)	Moyenne des rendements d'hydrolyse (%)	Écart-type du rendement (+/-)
275, 303	36	NaOH	20	2.5	279	13		107	3
199, 269, 276, 277	36	NaOH	20	2.3	255	12		104	1
274, 302	24	NaOH	20	2.5	271	18		101	2
197, 204, 238	24	NaOH	20	2.3	248	17		99	2
234, 270	12	NaOH	20	2.5	260	32		93	1
221, 232, 233, 235, 271	12	NaOH	20	2.3	234	30		92	2
272	12	NaOH	20	2.7	289	33	92		
306, 307	36	NH <sub>3</sub>	28-30	1.8	309	18		102	2
301, 308	36	NH <sub>3</sub>	28-30	1.6	249	16		98	9
299, 305	24	NH <sub>3</sub>	28-30	1.8	296	25		94	3
213, 291, 298	24	NH <sub>3</sub>	28-30	1.6	249	24		92	4
295, 304	12	NH <sub>3</sub>	28-30	1.8	296	44		84	1
209, 287, 294	12	NH <sub>3</sub>	28-30	1.6	237	41		84	2

On observe qu'il est possible d'atteindre des rendements d'hydrolyse de la cellulose de triticale de près de 100 %, donc des rendements identiques à ceux obtenus par la procédure standard utilisée pour la détermination quantitative des carbohydrates dans la cellulose [ASTM International E1758-01, 2007]. Par contre, la méthode d'hydrolyse utilisée requiert un moins grand volume que la procédure standard et permet donc d'obtenir une plus grande concentration en glucose dans l'hydrolysate de cellulose.

Voici un tableau présentant la composition de quelques-uns de ces hydrolysats de cellulose de tiges de triticales:

**Tableau 3-2 : Compositions d'hydrolysats de cellulose de triticales**

# Tests	Concentration (g/L)						Ratio massique			Ratio molaire		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Glucose	Furfural	5-HMF	sel+acide/glucose	acide/glucose	sel/glucose	sel+acide/glucose	acide/glucose	sel/glucose
275, 303	252	-	262	13	0.06	0.05	40	20	19	62	37	25
274, 302	258	-	278	19	0.06	0.08	29	15	14	45	28	18
306, 307	-	409	349	18	0.10	0.12	42	19	23	67	36	31
299, 305	-	392	346	25	0.16	0.18	30	14	16	47	25	21

On observe que les ratios massiques et molaires du sel et/ou de l'acide sur le glucose sont semblables, que la base utilisée soit du NaOH ou du NH<sub>3</sub>, pour un même ratio massique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/cellulose sèche utilisé. En réduisant le ratio massique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/cellulose sèche de 36 à 24, le ratio molaire sel/glucose diminue de 25 à 18 dans le cas du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de 31 à 21 dans le cas du sulfate d'ammonium. Cette réduction de 28-32 % de la charge saline pourrait permettre de diminuer de beaucoup la demande énergétique pour la séparation du glucose du sel par électrodialyse ou par électrolyse membranaire, suite à l'enlèvement de l'acide sur résine. Un calcul économique permettra de déterminer si l'augmentation du rendement obtenu par l'augmentation de la quantité en acide sulfurique est profitable ou non.

Voici les résultats des meilleures hydrolyses de cellulose de chanvre :

**Tableau 3-3 : Meilleures conditions d'hydrolyse de la cellulose de chanvre** (pour un prétraitement standard de 2 h à 30°C avec 72 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

# Tests	Ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose sèche	Base utilisée	Conc. de la base ajoutée % (m/m)	Ratio molaire H <sup>+</sup> /OH <sup>-</sup> ou H <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	Durée hydrolyse (min)	T hydrolyse (°C)	Rendement de l'hydrolyse de la cellule (%)	Conc. en glucose obtenue (%)	Écart-type du rendement (+/-)
108,113	12	NaOH	21.9	2.3	30	121	81	27	1
117	12	NaOH	24.6	2.0	30	121	80	28	-
109,114	12	NaOH	32.8	2.0	30	121	78	33	3
93	12	NaOH	29.6	2.3	30	121	78	32	-
67,70	12	NH <sub>3</sub>	28-30	1.7	30	121	81	37	1
90	12	NH <sub>3</sub>	28-30	0.75	30	121	80	30	-
48	18	NH <sub>3</sub>	28-30	1.5	60	100	78	34	-
57	18	NH <sub>3</sub>	28-30	1.7	60	100	77	34	-
58	18	NH <sub>3</sub>	28-30	1.9	60	100	76	36	-
59,60	12	NH <sub>3</sub>	28-30	1.7	60	100	77	58	2

Les rendements maximums présentés dans ce tableau n'atteignent que 81%, possiblement parce que le ratio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Cellulose sèche ne dépasse pas 18. Il serait intéressant d'augmenter la quantité d'acide afin de vérifier quels seraient les rendements maximaux atteints.

Bien que la durée et la température de l'hydrolyse ainsi que les ratios H<sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> ou H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> ne soient pas les mêmes dans le cas des essais d'hydrolyse de cellulose de chanvre ou de triticales, les résultats d'hydrolyse maximum peuvent être comparés. On constate que les rendements optimaux dans le cas de l'utilisation de NH<sub>3</sub> sont semblables pour un ratio massique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Cellulose sèche de 12 avec une conversion de 78 % pour le chanvre et de 84 % pour le triticales. Par contre, pour ce même ratio, les rendements obtenus avec la cellulose de chanvre sont inférieurs aux rendements obtenus avec la cellulose de triticales dans le cas de l'utilisation de NaOH : 81 % pour le chanvre et 93 % pour le triticales.

**Essais d'hydrolyse avec quantité de cellulose initiale de 26 à 215 g (vs 5-6 g)**

Des essais d'hydrolyse ont été faits avec plus de 5-6 g de cellulose humide initiale, avec la même méthode d'hydrolyse que pour les petits essais d'optimisation, mais en utilisant des erlenmeyers de 1 à 4 L plutôt que de 250 ml.

Un essai (#43) a d'abord été réalisé avec 100 g de cellulose de chanvre humide initial à 65 % : un rendement d'hydrolyse de 80 % a été atteint comparativement à un rendement de 74 % (écart-type=7%) pour les essais réalisés avec 5-6 g (essais #44 et 46). Ces essais avaient comme conditions expérimentales une hydrolyse de 60 min à 100°C, un ratio  $H^+/OH^-$  de 1.3 et un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose de 18.

D'autres essais (#120-125) ont été réalisés avec 50 à 215 g de cellulose de chanvre humide initial par essai : un rendement moyen de 79 % (écart-type=4%) a été atteint comparativement à un rendement de 78 % (écart-type=3%) pour les essais réalisés avec 5-6 g (Essais #109 et 114). Ces essais avaient comme conditions expérimentales une hydrolyse de 30 min à 121°C, un ratio  $H^+/OH^-$  de 2.0 et un ratio massique  $H_2SO_4$ /Cellulose de 12.

Ainsi, on observe que tous les essais d'hydrolyse réalisés avec 50 à 215 g de cellulose de chanvre ont donné des rendements semblables à ceux obtenus avec 5 à 6 g, que du NaOH ou du  $NH_3$  soit utilisée comme base et que l'hydrolyse soit réalisée dans un autoclave pendant 30 min ou dans un bain thermostaté pendant 1 h.

Par contre, d'autres essais (#254-267) d'hydrolyse ont été réalisés avec 26 à 92 g de cellulose de triticales humide, avec du NaOH comme base. Un rendement moyen de 87 % (écart-type=9%) a été atteint comparativement à un rendement de 104 % (écart-type=1%) pour les essais réalisés avec 5-6 g (Essais #199, 269, 276 et 277). On observe que le rendement moyen obtenu avec une plus grande quantité de cellulose initiale est inférieur d'environ 17 % à celui obtenu avec 5-6 g de cellulose. On constate aussi une grande variabilité entre les résultats obtenus dans le cas des essais utilisant 26 à 92 g de cellulose humide.

De même, des essais ont été réalisés avec 40 g de cellulose de triticale humide avec de l'ammoniaque comme base (Essais # 310-311). Un rendement d'hydrolyse moyen de 95 % a été atteint, comparativement à 103 % dans le cas d'hydrolyse de 5-6 g (Essais #306-307).

Ces derniers essais ont été faits avec une hydrolyse de 10 min à 121°C dans l'autoclave. Il est possible que la durée d'hydrolyse doive être supérieure pour des quantités d'hydrolyse de plus de 5-6 g de cellulose.

### **Chaleur dégagée lors de l'hydrolyse de la cellulose (étapes de prétraitement et de neutralisation partielle)**

Des essais ont été réalisés dans le but de déterminer la quantité d'énergie dégagée lors de l'ajout de la solution acide dans la cellulose humide (prétraitement) et lors de l'ajout de la base (NaOH ou  $\text{NH}_3$ ) dans la solution d'acide sulfurique contenant la cellulose (neutralisation partielle). Ces résultats permettent de boucler le bilan énergétique de cette réaction.

Voici un schéma présentant le montage expérimental :

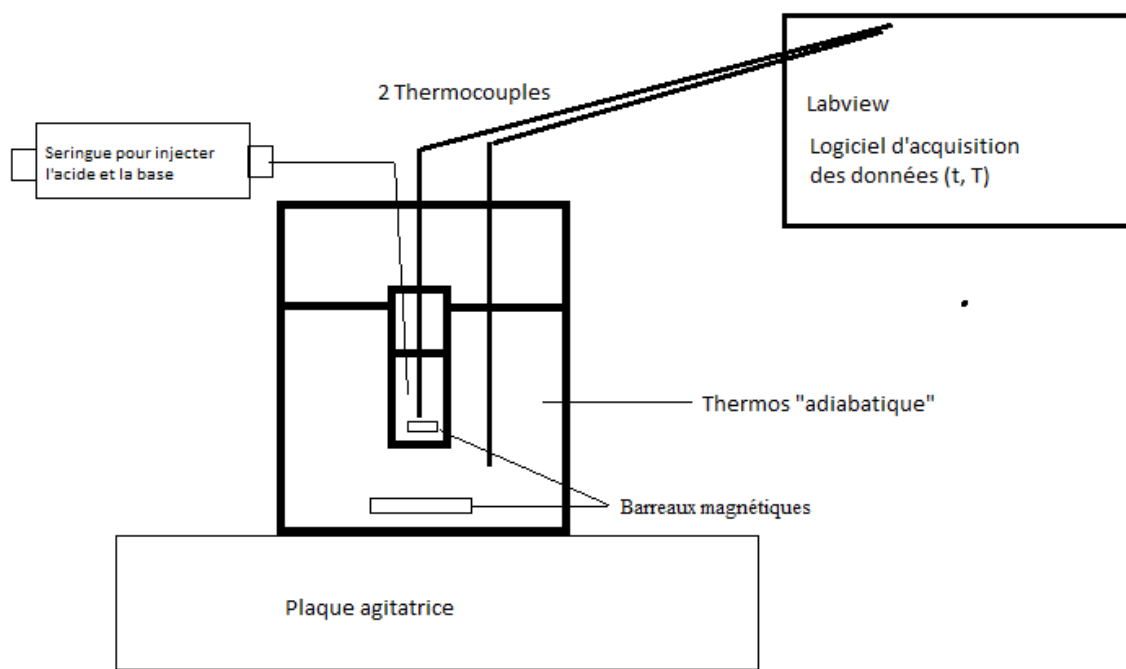


Figure 3.14 : Montage expérimental pour la mesure de la quantité d'énergie dégagée lors de l'hydrolyse de la cellulose

Le principe et la méthodologie de ces essais sont les suivants :

On ajoute la quantité d'eau représentant l'humidité de la cellulose dans un petit contenant agité (le petit barreau magnétique est entraîné par le barreau magnétique dans le fond du thermos) que l'on place dans un thermos adiabatique contenant 100 ml d'eau. Il y a ensuite ajout de l'acide sulfurique dans le petit contenant à l'aide d'une seringue (représentant le début du prétraitement), créant de la chaleur qui se dissipe dans les 100 ml d'eau. La température des 100 ml d'eau augmente et est enregistrée en temps réel sur ordinateur. Ensuite, il y a ajout de la base (représentant la neutralisation partielle), créant de la chaleur dans le petit contenant qui se dissipe encore une fois dans les 100 ml d'eau. La quantité d'énergie dégagée lors des deux étapes peut ensuite être calculée grâce à l'augmentation de la température des 100 ml d'eau grâce à l'équation :  $Q = mC_p\Delta T$ .

Voici les résultats des essais de chaleurs dégagées lors de l'hydrolyse de la cellulose, pour les conditions expérimentales optimales de l'hydrolyse :



Tableau 3-4 : Résultats des essais de chaleurs dégagées lors de l'hydrolyse de la cellulose

Pour ces conditions d'hydrolyse de cellulose	Ajout H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							Ajout de la base						Total	Total
	↑ de la T dû à l'ajout de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	↑ de la T / mole H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100%	↑ de la T / mole d'eau	↑ de la T / g cellulose sec	KJ/mole H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajoutée	J/g cellulose humide à 60%	KJ/g cellulose sec	↑ de la T dû à l'ajout de NH <sub>3</sub> ou NaOH	↑ de la T / mole NH <sub>3</sub> ou NaOH 100%	↑ de la T / g cellulose sec	KJ/mole NH <sub>3</sub> ajoutée	J/g cellulose humide à 60%	KJ/g cellulose sec	KJ/g cellulose sèche	KJ/g glucose obtenu
Comme test #274 et 302, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 24, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 5°C, NaOH 20%	0.22	6.9	25.8	2.2	3.0	379	0.95	3.63	185.2	36.3	81.5	6383	16.0	16.9	18.0
Comme test #274 et 302, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 24, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 22°C, NaOH 20%	0.28	8.9	33.6	2.8	3.9	493	1.23	3.55	181.1	35.5	79.7	6240	15.6	16.8	17.9
Comme test #275 et 303, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 36, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 5°C, NaOH 20%	0.09	2.6	15.0	1.3	1.2	220	0.6	3.39	169.8	49.9	74.8	8789	22.0	22.5	23.0
Comme test #275 et 303, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 36, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 22°C, NaOH 20%	0.22	6.6	38.0	3.2	2.9	557	1.4	3.38	169.0	49.6	74.5	8746	21.9	23.3	23.7
Comme test #234 et 270, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 12, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 5°C, NaOH 20%	0.38	12.7	22.8	1.9	5.6	335	0.8	3.50	178.8	17.5	78.7	3083	7.7	8.5	9.8
Comme test #234 et 270, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 12, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 22°C, NaOH 20%	0.44	14.7	26.4	2.2	6.5	387	1.0	3.44	175.7	17.2	77.4	3029	7.6	8.5	9.8
Comme test #299 et 305, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 24, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 5°C, NH <sub>3</sub> 28-30%	0.19	4.3	16.3	1.4	1.9	240	0.60	5.18	136.0	37.0	60.0	6523	16.3	16.9	18.8
Comme test #299 et 305, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 24, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 22°C, NH <sub>3</sub> 28-30%	0.37	8.3	31.3	2.6	3.7	460	1.15	4.98	130.7	35.5	57.6	6268	15.7	16.8	18.7
Comme test #299 et 305 mais ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 36, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 5°C, NH <sub>3</sub> 28-30%	0.15	3.5	20.2	1.7	1.6	297	0.7	4.84	128.9	52.6	56.8	9269	23.2	23.9	25.4
Comme test #299 et 305 mais ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 36, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 22°C, NH <sub>3</sub> 28-30%	0.26	5.9	33.9	2.8	2.6	498	1.2	4.92	131.2	53.5	57.8	9425	23.6	24.8	26.4
Comme test #295 et 304, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 12, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 5°C, NH <sub>3</sub> 28-30%	0.48	11.4	20.4	1.7	5.0	299	0.7	5.18	136.0	18.5	60.0	3263	8.2	8.9	10.8
Comme test #295 et 304, ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cellulose de 12, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté à 22°C, NH <sub>3</sub> 28-30%	0.58	13.9	24.9	2.1	6.1	365	0.9	5.00	131.2	17.8	57.9	3147	7.9	8.8	11.1

Chaque ligne de ce tableau correspond à la moyenne d'un essai réalisé en duplicata. (L'écart type moyen sur l'augmentation en température lors de l'ajout de l'acide est de  $\pm 0.02$  C, représentant une erreur d'environ 11%. Dans le cas de l'ajout de la base, l'écart-type moyen est de  $\pm 0.2$  C, représentant une erreur d'environ 3%.)

On constate que peu importe si la base utilisée est du NaOH 20 % ou du  $\text{NH}_3$  28-30%, la quantité d'énergie dégagée lors de l'étape de neutralisation partielle est d'environ 16 kJ/g cellulose sèche, dans le cas où le ratio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche sélectionné pour le prétraitement est de 24.

Évidemment, l'étape de l'ajout de l'acide sulfurique dans l'eau dégage beaucoup moins de chaleur que l'étape de neutralisation partielle. Par contre, suite à cette étape, la cellulose subit un prétraitement d'environ 2 h à 30°C. Ainsi, la température pendant l'ajout de l'acide doit être bien contrôlée afin de ne pas dépasser 30°C. À l'inverse, suite à la neutralisation partielle, l'étape d'hydrolyse débute à une température d'environ 100-121°C.

La quantité d'énergie dégagée lors de l'ajout de l'acide dans l'eau est d'environ 1.2 kJ/g cellulose sèche lorsque l'acide est initialement à température pièce, dans le cas où le ratio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche sélectionné pour le prétraitement est de 24. Afin de diminuer le dégagement de chaleur et ainsi d'éviter que la température de certaines parties de la cellulose augmente trop localement, il serait possible de refroidir l'acide à 5°C avant son ajout dans la cellulose.

## 3.2 Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose

### 3.2.1 Précipitation du sulfate d'ammonium

Des essais ont été faits dans le but de déterminer si le sulfate d'ammonium peut être précipité par évaporation d'eau, tout en maintenant le glucose en solution. La solution utilisée pour les essais de précipitation représente une solution d'hydrolysate de cellulose (comme essais #306-307) ayant été neutralisée par l'ajout de  $\text{NH}_3$  28-30 %. La composition de la solution utilisée est la suivante : 590 g/L sulfate d'ammonium et 12 g/L glucose. Celle-ci contient déjà un petit précipité à la température pièce, par contre, celui-ci disparaît à la température de précipitation de 85°C utilisé dans ce cas.

#### Protocole expérimental

1. Dissoudre 3.00 g de glucose et 147.5 g sulfate d'ammonium dans de l'eau afin d'obtenir un volume total de 250 ml à température pièce.
2. Concentrer sous vide par évaporation d'eau à 80-90°C jusqu'à précipitation d'une partie du sulfate d'ammonium, avec vacuum de -20 à -25 in Hg (vacuum maximal atteint).
3. Filtrer la solution sous-vide avec un filtre Whatman #1, à l'aide d'un Büchner.
4. Noter le volume de filtrat et prendre un échantillon.
5. Analyse du pourcentage d'humidité du culot.
6. Analyse de la concentration en glucose et en sulfate du filtrat.
7. Calculer le pourcentage de précipitation du sulfate d'ammonium et du glucose.

#### Analyse par DRX d'un précipité

La composition d'un précipité a été vérifiée par diffraction des rayons X (DRX), afin de déterminer si celui-ci est bien un précipité de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et de glucose, et non pas un composé mixte ayant été solvate avec de l'eau par exemple lors de la formation du précipité.

Un précipité a été séché à environ 55 °C pendant 24 h avant son analyse par DRX. Du sulfate d'ammonium et du glucose purs ont aussi été analysés dans un but de comparaison.

Voici le graphique par DRX du précipité, comparé au sulfate d'ammonium pur :

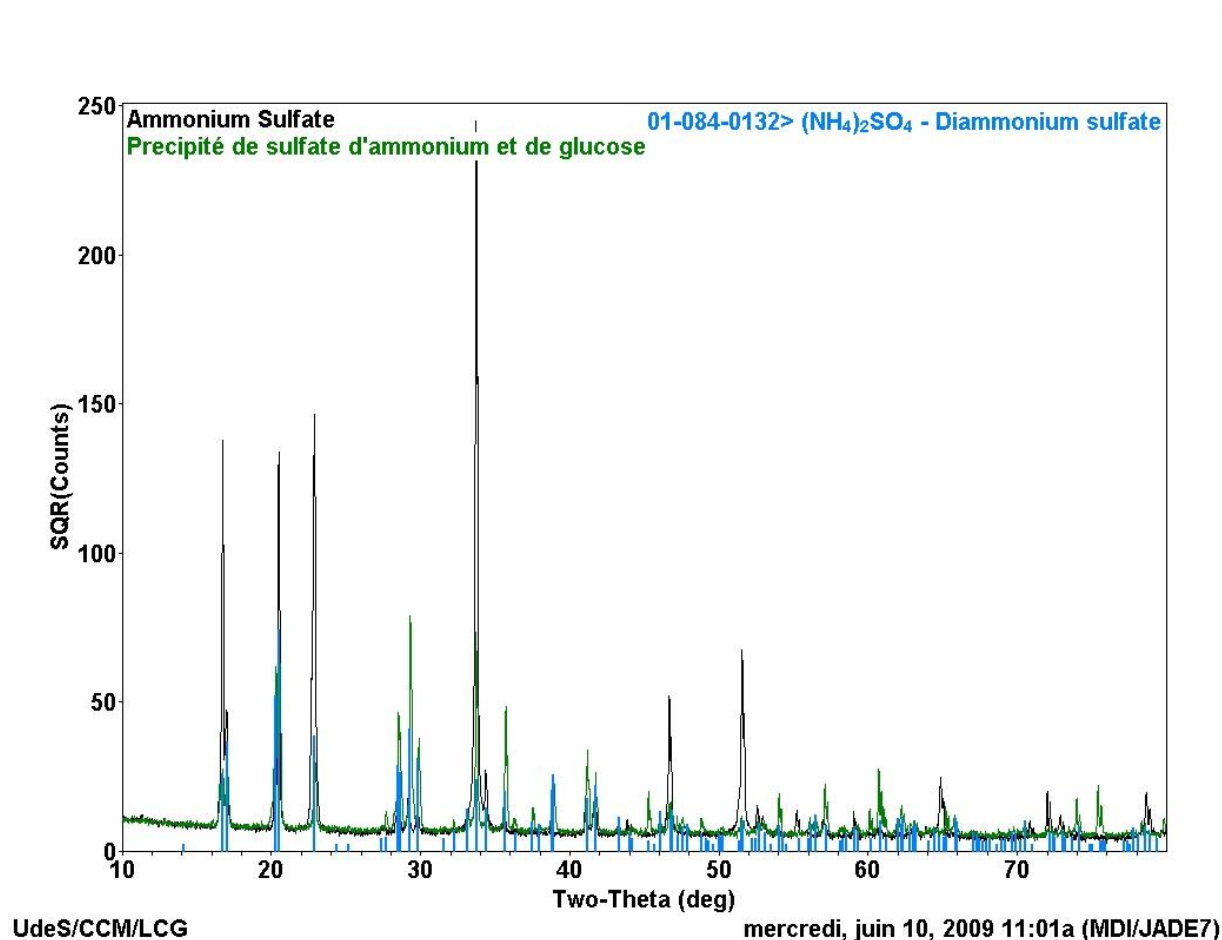


Figure 3.15 : Analyse par DRX du précipité d'une solution de sulfate d'ammonium et de glucose

On observe que tous les pics du spectre du précipité se retrouvent dans le spectre du sulfate d'ammonium théorique du logiciel JADE ainsi que dans le spectre du sulfate d'ammonium pur analysé. Bref, le précipité est constitué de sulfate d'ammonium et ne contient presque pas de glucose, ce qui est normal dû au très grand rapport massique sulfate d'ammonium/glucose.

Le sulfate d'ammonium pur a une orientation préférentielle, c'est-à-dire que certains plans cristallins sont privilégiés (exemple : pics à 34°), comparativement au précipité et au sulfate d'ammonium théorique du logiciel. On peut certainement dire que le précipité s'est formé dans toutes les directions, de façon non préférentielle.

Toutes les autres structures du logiciel JADE contenant du C, O, H, N, et/ou S ont été analysées dans le but de vérifier si celles-ci avaient pu se retrouver dans le précipité. Ainsi, une quinzaine de structures ont été vérifiées et ne se retrouvent pas dans le précipité.

### Résultats des essais de précipitation

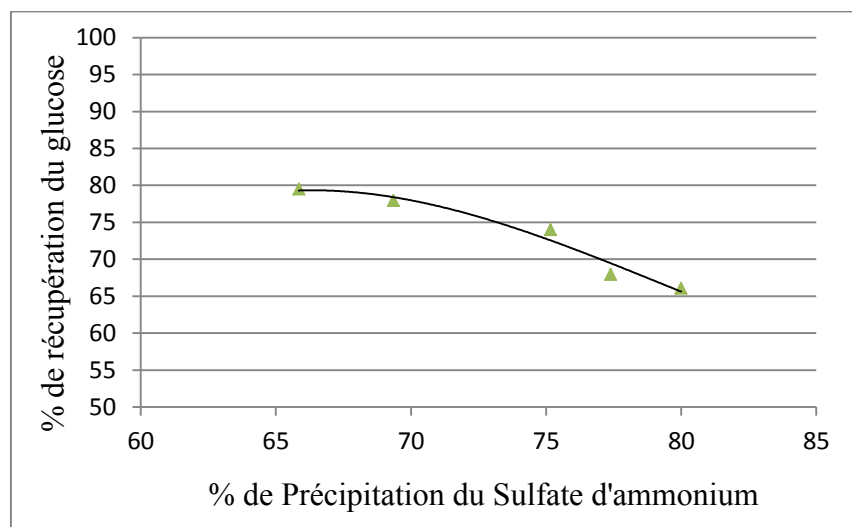


Figure 3.16 : Pourcentage de récupération du glucose lors de la précipitation du sulfate d'ammonium, en ne tenant pas compte du glucose contenu dans le culot humide.

On observe que pour la précipitation de 66-69 % du sulfate d'ammonium, 21-22 % du glucose est perdu dans le culot humide. En récupérant la totalité du liquide contenu dans le culot, environ 14-15 % du glucose serait précipité.

D'autres essais ont été réalisés en modifiant la température de précipitation de 55 à 90°C, en induisant la précipitation avec un précipité de sulfate d'ammonium, en ajoutant 15 et 30 % de méthanol à la solution initiale et en modifiant le pH de 5 à 11. Aucun de ces paramètres n'a permis d'augmenter la sélectivité de la précipitation du sulfate d'ammonium par rapport à celle du glucose.

Il serait possible de récupérer le glucose précipité par une extraction avec du méthanol par exemple, le sulfate d'ammonium étant insoluble dans celui-ci, à l'inverse du glucose. Suite à l'extraction, le grand volume de méthanol devrait être évaporé pour la récupération du glucose.

Il semble inutile de tester la précipitation du sulfate de sodium plutôt que du sulfate d'ammonium, puisque le sulfate de sodium devrait être électrolysé suite à la précipitation afin de récupérer l'acide et la base conjugués de celui-ci. Le sulfate d'ammonium, quant à lui, peut être pyrolysé en ammoniac et en acide sulfurique par une montée en température suite à la précipitation. Ainsi, comme une étape supplémentaire d'électrolyse membranaire du sulfate de sodium est nécessaire, il est inutile de d'abord le séparer du glucose par précipitation, puisque l'électrolyse permettra d'effectuer cette séparation en même temps que la production de l'acide et de la base.

### **3.2.2 Extraction du glucose avec solvant**

Des essais de solubilité du glucose et du sulfate d'ammonium dans différents solvants ont été réalisés. L'objectif était de déterminer un solvant permettant la solubilisation du glucose, mais non du sulfate d'ammonium.

Le méthanol et l'éthanol permettent de remplir cet objectif. Par contre, un grand volume de ceux-ci est nécessaire pour la solubilisation; à 22°C, environ 100 ml de méthanol est nécessaire pour la solubilisation d'1 g de glucose. Le méthanol nécessite un moins grand volume que l'éthanol (moins de la moitié). Le 2-méthyl-2-butanol a aussi donné de moins bons résultats que le méthanol.

D'autres essais ont été réalisés avec ces différents solvants et acides qui ne peuvent pas être utilisés dans le cadre de ce projet, puisqu'ils ne solubilisent pas ou peu le glucose : le diméthyle carbonate, l'isopropanol, l'éthyle acétate, l'acétone, le tétrahydrofurane et l'acide acétique. L'acide formique ne peut pas non plus être utilisé puisqu'il permet la solubilisation du sulfate d'ammonium en plus du glucose.

Ainsi, le meilleur solvant déterminé pour la solubilisation du glucose dans ce contexte est le méthanol ayant une température d'ébullition de 64.7°C. D'autres essais seraient nécessaires afin de déterminer le solvant et la température optimaux pouvant être utilisés pour ce procédé.

### 3.2.3 Électrodialyse

#### Montage expérimental et méthodologie

Des essais d'électrodialyse ont été réalisés au Laboratoire des technologies de l'énergie (LTE) à Shawinigan dans le but de purifier l'hydrolysate de cellulose contenant le glucose, par l'enlèvement du sel et de l'acide.

Le système d'électrodialyse utilisé pour les différents essais est le système CS-0 de la compagnie Asahi Glass Co. La cathode et l'anode sont toutes deux en oxyde d'iridium. La cellule comprend quatre paires de membranes Selemion AMV (membrane anionique) et CMV (membrane cationique) de 18\*10 cm chacune. La température des solutions (électrolyte, catholyte et anolyte) dans chacun des trois compartiments est maintenue à environ 30°C. Chacune des solutions entre dans la cellule à environ 150-200 L/h. Les essais ont été réalisés à voltage constant, donc à intensité variable due à la variabilité de la résistance pendant l'essai.

Pendant les essais, les mesures de la conductivité, de la température et du pH des trois différents compartiments sont enregistrées en temps réel sur ordinateur, tout comme la mesure du voltage et de l'intensité. Les mesures de volumes sont notées à la main, selon une graduation sur les compartiments.

Voici un schéma du montage d'électrodialyse [Yang et al., 2008] :

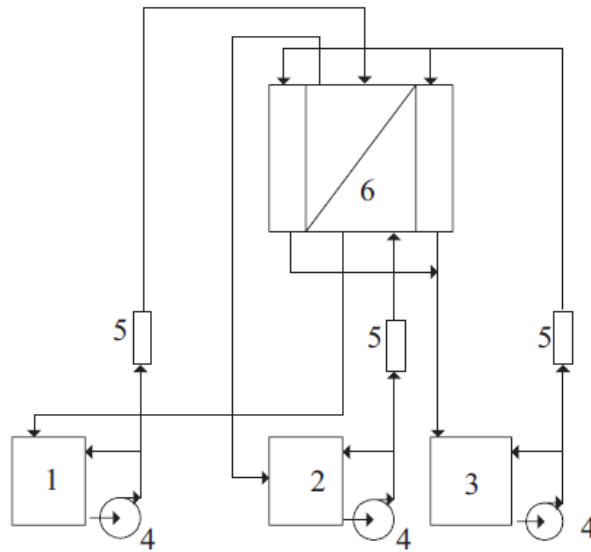


Figure 3.17 : Représentation du montage d'électrodialyse

Légende :

1. Réservoir du diluat
2. Réservoir du concentrat
3. Réservoir de l'électrolyte
4. Pompes
5. Débitmètres
6. Empilement de membranes

Voici les conditions expérimentales des deux principaux essais réalisés :

Tableau 3-5 : Conditions expérimentales des principaux tests d'électrodialyse

	Composition du diluat initial	Tension appliquée (V)	Densité de courant moyen (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>Essai #6</b> (22-23 oct. 09)	162 g/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 198 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60 g/L glucose	4.3	44.3
<b>Essai #7</b> (26-27 oct. 09)	202 g/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 67 g/L glucose	5.3	32.3



L'essai #6 correspond à la séparation d'un hydrolysats de cellulose réel préalablement filtré, alors que l'essai #7 correspond à la séparation d'un hydrolysats synthétique dont 90 % de l'acide sulfurique aurait été enlevé préalablement.

#### **Résultats**

Pour chacun des essais, la séparation s'est très bien déroulée, l'acide sulfurique et le sulfate d'ammonium se retrouvant dans le concentrat et le glucose demeurant dans le diluat.

L'essai #8 non présenté ici a permis de constater que la séparation se déroule aussi bien avec du sulfate de sodium qu'avec du sulfate d'ammonium. Lors du test #8, la solution initiale à séparer était un hydrolysats réel de cellulose de tige de triticales (3 L contenant 234 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 260 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 10 g/L glucose). Le test a été réalisé avec une intensité fixe de 20 A et un voltage variable de 10 à 6 V. Le test #8 a été réalisé avec des membranes plus stables à pH basique, plutôt qu'avec les membranes utilisées lors des tests # 6 et 7, expliquant le fait que nous ne pouvons bien comparer ces différents tests. Par contre, il est possible de dire de façon qualitative que la séparation s'est bien effectuée.

Dans le cas où la séparation sel/glucose est effectuée par électrodialyse, on préfère un contenu en sulfate d'ammonium dans l'hydrolysats de cellulose plutôt qu'un contenu en sulfate de sodium. Ceci est dû au fait que le sulfate d'ammonium peut ensuite être pyrolysé en acide sulfurique et en ammoniac gazeux, à l'inverse du sulfate de sodium.

Voici des graphiques présentant la séparation des ions lors des essais d'électrodialyse :

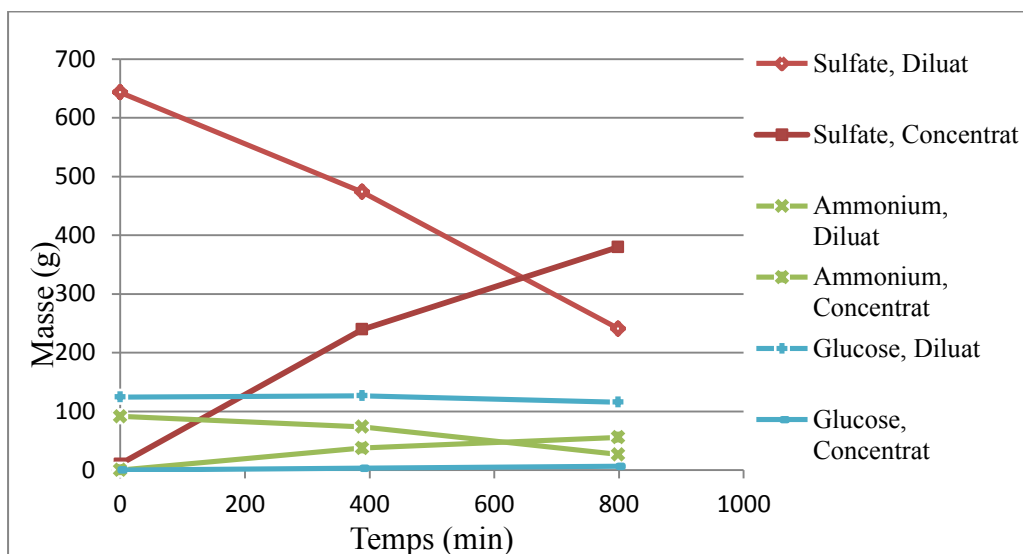


Figure 3.18 : Essai #6 d'électrodialyse: composition du diluat, du concentrat et de l'électrolyte en fonction du temps

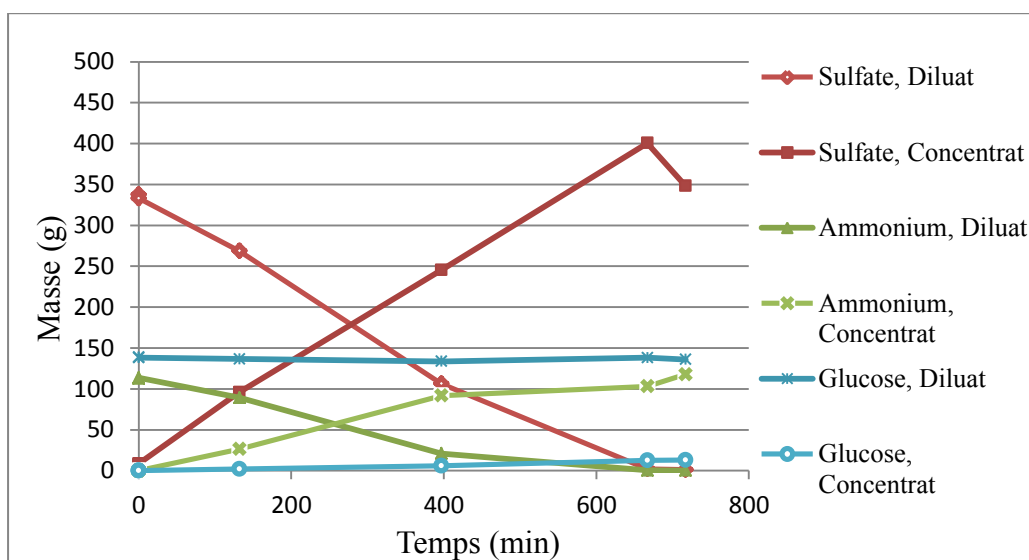


Figure 3.19 : Essai #7 d'électrodialyse: composition du diluat, du concentrat et de l'électrolyte en fonction du temps

Un léger transfert de moins de 10 % du glucose du diluat au concentrat a été observé lors des essais 6 et 7. Cette donnée n'est pas très précise dû à l'imprécision sur les différentes manipulations telles que la lecture des volumes et l'échantillonnage.

Il ne semble pas y avoir eu un colmatage important du glucose sur les membranes, bien que les essais aient duré environ 12 h chacun. Un colmatage important aurait augmenté la résistance et

donc diminué l'intensité du courant. Un essai à long terme serait nécessaire pour déterminer si le glucose peut colmater les membranes de façon problématique. Voici les graphiques présentant l'intensité en fonction du temps des essais #6 et 7 :

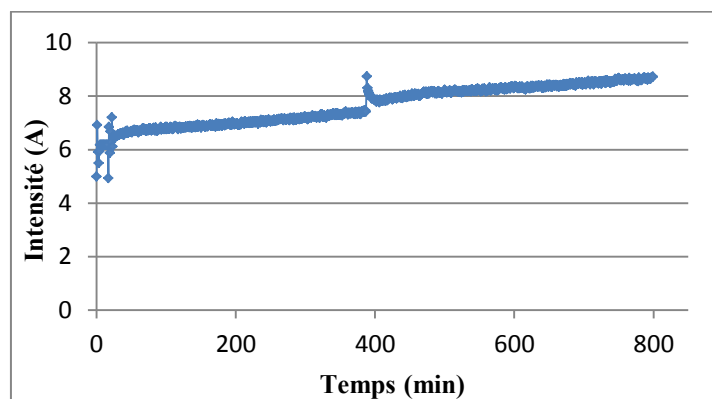


Figure 3.20 : Essai d'électrodialyse #6 : intensité vs temps

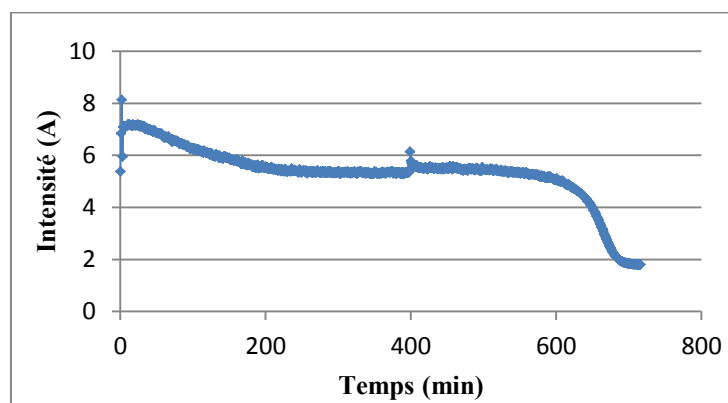


Figure 3.21 : Essai d'électrodialyse #7 : intensité vs temps

Les tests #6 et 7 ont été stoppés après environ 400 min d'électrodialyse, puis repris le lendemain matin, expliquant les données étranges correspondant au redémarrage du système d'électrodialyse. Dans l'essai #7, on remarque que l'intensité diminue radicalement à la fin de l'électrodialyse, puisque la concentration ionique du diluat est tellement faible que la conductivité est presque nulle. On ne remarque pas ceci lors de l'essai#6, puisqu'il a été arrêté avant la fin de la séparation.

La demande énergétique d'une séparation par électrodialyse provient principalement de l'énergie électrique requise pour le transport des ions dans le système. Par contre, il faut tenir compte qu'une partie de l'énergie fournie est dissipée par effet joule. De plus, de l'énergie est

aussi requise pour le pompage des différentes solutions dans le système. Parfois, un contrôle de la température est aussi nécessaire.

Les résultats de demandes énergétiques présentés dans cette section correspondent uniquement à l'énergie requise pour le transport ionique des différentes espèces. Dans le cas des calculs expérimentaux, les résultats tiennent aussi compte de l'énergie perdue sous forme de chaleur (effet joule). Cette demande énergétique a été calculée selon la formule théorique  $P(W)=E(V)*I(A)$ .

Voici donc un tableau présentant les demandes et coûts énergétiques des essais 6 et 7 d'électrodialyse :

**Tableau 3-6 : Demande et coût énergétiques calculés des tests # 6 et 7 d'électrodialyse**

		Essai #6	Essai #7
Calculé en tenant compte du voltage total mesuré	Demande énergétique (kWh/kg transféré)	1.0	0.7
	Coût énergétique (\$/kg transféré), selon l'hypothèse de 0.05\$/kWh	0.05	0.04
Calculé en soustrayant le voltage dû aux réactions des électrodes, estimé à 2 V	Demande énergétique (kWh/kg transféré)	0.5	0.5
	Coût énergétique (\$/kg transféré), selon l'hypothèse de 0.05\$/kWh	0.03	0.02

Pour le détail des calculs, voir le tableau 7 en annexe.

Pour le calcul de la demande énergétique lié au transport ionique, deux méthodes de calculs ont été utilisées. Le premier calcul représente la demande énergétique réelle du test en tenant compte du voltage total de celui-ci.

La deuxième méthode de calcul ne tient pas compte du voltage requis pour l'électrolyse de l'eau réalisée aux électrodes, estimé à 2 V pour ces calculs. Théoriquement, le potentiel de l'électrolyse de l'eau est de 1.23 V. Par contre, un plus grand potentiel est nécessaire pour surmonter le potentiel de polarisation des électrodes [Strathmann, 2004]. De plus, la résistivité de l'électrolyte augmente aussi ce voltage. Ce voltage dépend entre autres de la densité de courant et de la température utilisées.

Le pourcentage du voltage dû aux réactions des électrodes sur le voltage total sera énormément réduit à l'industrie puisqu'il y aura environ 200 paires de membranes empilées entre 2 électrodes, plutôt que 4 paires de membranes comme au laboratoire. En fait, l'énergie supplémentaire consommée aux électrodes représente moins de 1% de la demande énergétique totale d'un système d'électrodialyse industriel [Strathmann, 2004]. Ainsi, ce deuxième calcul permet d'obtenir une valeur de demande énergétique plus près de la réalité dans le cas d'une séparation industrielle, bien que demeure une estimation. Des tests pilotes seront nécessaires avant le dimensionnement d'un système industriel.

La demande énergétique d'un test peut aussi être estimée par un calcul théorique. Les calculs théoriques de cette section ont été réalisés selon cette équation, dans le cas d'une efficacité de courant de 100%:

$$\text{Demande énergétique (J/L)} = \left( \frac{96\,485 \text{ Coulombs}}{\text{équivalent}} \right) * \left( \frac{\text{équivalents séparés}}{L} \right) * \left( \frac{0.7 \text{ V}}{\text{Cellule}} \right)$$

V=Joule/Coulomb

Le voltage par cellule unitaire a été estimé à 0.7 V/cellule, ceci étant la moyenne des deux tests réalisés. Pour le test #6, un voltage de 4.3 V a été appliqué. En soustrayant 2 V pour les réactions aux électrodes, 2.3 V ont été appliqués sur 4 paires de membranes, donnant un voltage unitaire de 0.58 V/cellule. Dans le cas du test #7, on obtient 0.83 V/cellule. Tel qu'énoncé précédemment, ce voltage dépend des conditions expérimentales telles que la température et la densité de courant. Le calcul théorique utilisé dans ce rapport permet

simplement d'estimer grossièrement une demande énergétique de séparation par électrodialyse selon des hypothèses basées sur les essais expérimentaux.

Dans le cas des tests 6 et 7, on remarque que pour un voltage par cellule unitaire de 0.7, une efficacité de courant de 65% est calculée dans le cas du test 6, alors que 63% est obtenu dans le cas du test 7, ceci afin de maintenir une demande énergétique de 0.5 kWh/kg transféré, tel que mesurée expérimentalement (voir le tableau 8 en annexe). En utilisant le voltage par cellule unitaire réel moyen (=1.2 V) des tests (en ne soustrayant pas le voltage dû aux réactions des électrodes), on obtient des efficacités de courant de 110 et 105%.

On observe qu'avec ou sans acide (essai #6 vs #7), la demande énergétique nécessaire à la séparation des ions est semblable. Ainsi, en réduisant d'environ la moitié la charge ionique par l'enlèvement préalable de l'acide, la demande énergétique du procédé par masse de glucose obtenue diminue de moitié.

Voici un tableau présentant le coût de la demande énergétique d'une séparation par électrodialyse selon que l'acide sulfurique ait été préalablement enlevé ou non de l'hydrolysate avant sa séparation:

**Tableau 3-7 : Coût de la demande énergétique de l'électrodialyse selon l'enlèvement préalable ou non de l'acide avant sa séparation**

Ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose base sèche, lors de l'hydrolyse de la cellulose	36	36
Solution à séparer par électrodialyse	hydrolysate complet	<u>Enlèvement préalable</u> <u>de 90% du <math>H_2SO_4</math> de</u> l'hydrolysate
	315 g/L sulfate d'ammonium, 269 g/L $H_2SO_4$ , 14 g/L glucose	315 g/L sulfate d'ammonium, 27 g/L $H_2SO_4$ , 14 g/L glucose
Coût de la demande énergétique de l'électrodialyse (\$/kg glucose), selon 0.05\$/kWh	1,1	0,6

En utilisant la composition de l'hydrolysats des essais d'hydrolyse #306-307 après une dilution d'un facteur 1.3, le coût de la demande énergétique de la séparation du glucose de l'acide et du sel par électrodialyse serait d'environ 1.08 \$/kg glucose, alors qu'il serait de 0,56 \$/kg glucose dans le cas de l'enlèvement préalable de l'acide sulfurique, donc environ 1.9 fois moins. Cette demande énergétique a été calculée avec une efficacité de courant de 64%, en négligeant le voltage dû aux électrodes. (voir le tableau 9 en annexe).

Tel que vu dans la section 3.1.2, le rendement de l'hydrolyse est supérieur lors d'une plus grande utilisation d'acide sulfurique; le rendement est d'environ 97 % lors de l'utilisation d'un ratio massique  $H_2SO_4$ /cellulose sèche de 36, alors qu'il est d'environ 89 % pour un ratio de 24. Par contre, en utilisant une moins grande quantité d'acide, la charge ionique par masse de glucose obtenue est inférieure, diminuant le coût de la séparation par électrodialyse.

Voici un tableau résumant les différents coûts en demande énergétique de l'électrodialyse selon la quantité d'acide utilisée lors de l'hydrolyse de la cellulose ainsi que selon un enlèvement préalable ou non de l'acide avant la séparation:

**Tableau 3-8 : Coût de la demande énergétique de l'électrodialyse selon la quantité d'acide utilisée lors de l'hydrolyse de la cellulose ainsi que selon un enlèvement préalable ou non de l'acide avant sa séparation**

Ratio massique $H_2SO_4$ /Cellulose base sèche, lors de l'hydrolyse de la cellulose	36	24	24
Rendement de l'hydrolyse de la cellulose (%)	97	89	89
Solution à séparer par électrodialyse	hydrolysats complet	hydrolysats complet	<u>Enlèvement</u> <u>préalable de 90% du</u> <u><math>H_2SO_4</math> de l'hydrolysats</u>
	315 g/L sulfate d'ammonium, 269 g/L $H_2SO_4$ , 14 g/L glucose	302 g/L sulfate d'ammonium, 266 g/L $H_2SO_4$ , 19 g/L glucose	302 g/L sulfate d'ammonium, 27 g/L $H_2SO_4$ , 19 g/L glucose
Coût de la demande énergétique de l'électrodialyse (\$/kg glucose), selon 0.05\$/kWh	1,08	0,76	0,39

Ainsi, on observe que le coût de la séparation dans le cas d'un ratio de 24 serait d'environ 0.76 \$/kg glucose plutôt que 1.08 \$/kg glucose dans le cas d'un ratio de 36, diminuant le coût de la séparation d'environ 1.4 fois. De même, dans le cas de l'enlèvement préalable de l'acide par adsorption sur résine, le coût serait de 0.39 \$/kg glucose vs 0.56 \$/kg glucose (voir tableau 10). De plus, la concentration du glucose obtenue avant la fermentation en éthanol serait moins coûteuse en énergie. Par contre, en utilisant une moins grande quantité d'acide pendant l'hydrolyse de la cellulose, on obtient une moins grande quantité d'éthanol par biomasse lignocellulosique initiale. Ainsi, une optimisation du ratio  $H_2SO_4$ /cellulose sèche est importante dans le cas d'une production industrielle.

### 3.2.4 Électrolyse membranaire

#### Montage expérimental et méthodologie

Un essai d'électrolyse membranaire a été réalisé au LTE dans le but de purifier le glucose contenu dans un hydrolysats de cellulose dont 90 % de l'acide aurait été enlevé et de produire de l'acide sulfurique et de l'hydroxyde d'ammonium à partir du sulfate de sodium.



L'essai a été réalisé dans le même système expérimental que les essais d'électrodialyse. Par contre, l'essai d'électrolyse membranaire utilise une cellule MP plutôt qu'une cellule d'électrodialyse. La membrane anionique utilisée est la membrane FAB de la compagnie Fumatech, alors que la membrane cationique est une Nafion 324. Les membranes ont une surface utile de 10x10cm chacune. La cathode est en acier inoxydable alors que l'anode est une DSA (anode dimensionnellement stable), c'est-à-dire une anode faite d'un métal comme le titane, recouverte d'un catalyseur composé d'oxydes mixtes de métaux nobles.

La solution à séparer est une solution synthétique d'hydrolysate de cellulose dont 90 % de l'acide aurait été préalablement enlevé. La composition est la suivante : 252 g/L de sulfate de sodium, 26 g/L  $H_2SO_4$  et 13 g/L glucose. L'anolyte est initialement composée de 1 % d'acide sulfurique alors que le catholyte a initialement 1 % de NaOH. Les trois solutions ont un volume initial respectif de 2.5 L. Comme pour les essais d'électrodialyse, la température des trois compartiments est maintenue à 30°C et le débit des trois solutions est d'environ 150-200 L/h. L'essai a été réalisé à une intensité constante de 10 A, donc à une densité de courant d'environ 100 mA/cm<sup>2</sup>. Le voltage est donc variable pendant l'essai.

### Résultats

L'essai s'est bien déroulé, puisque le glucose a été purifié par l'enlèvement d'environ la moitié du sulfate de sodium et de l'acide sulfurique et qu'il y a eu production d'acide sulfurique dans l'anolyte et production d'hydroxyde d'ammonium dans le catholyte. L'essai n'a pas été réalisé jusqu'à purification complète du glucose due à une erreur de manipulation au début de la quatrième journée.

Voici un graphique présentant la concentration de l'acide formé dans l'anolyte et de la base formée dans le catholyte en fonction du temps:

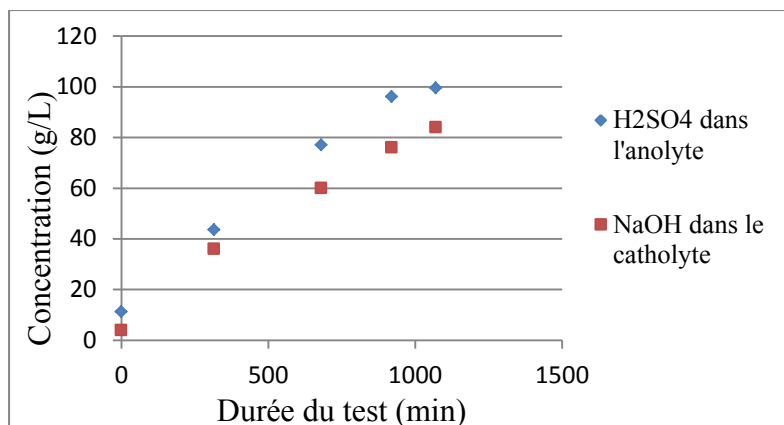


Figure 3.22 : Concentration en acide et en base dans l'anolyte et le catholyte

Voici un graphique présentant l'efficacité de courant en fonction de la concentration en acide sulfurique dans l'anolyte:

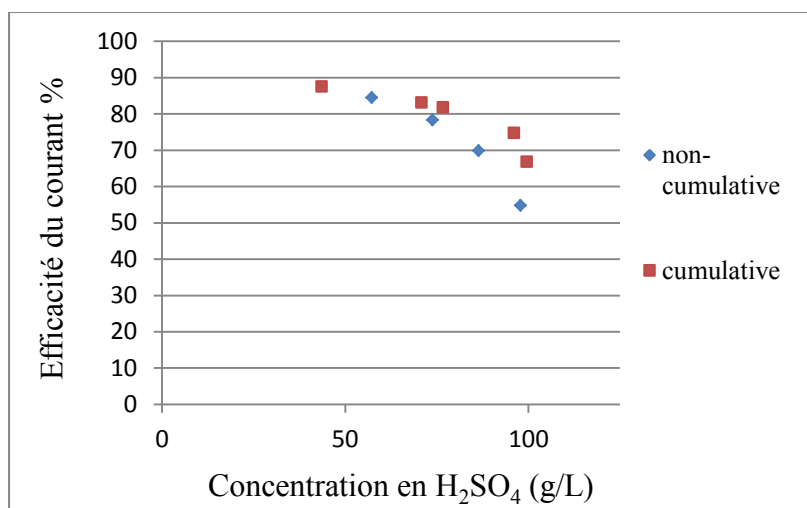


Figure 3.23 : Efficacité du courant en fonction de la concentration en acide sulfurique dans l'anolyte

Dans la figure 3.23, on observe une efficacité de courant non-cumulative, qui représente l'efficacité de courant 'ponctuelle' moyenne entre deux échantillonnages. L'efficacité de courant cumulative correspond à l'efficacité de courant totale obtenue depuis le début du test.

L'efficacité de courant a été calculée selon cette équation :

$$\text{Efficacité de courant} = \left( \frac{\text{Débit expérimental d'équivalents/sec}}{\text{Débit théorique d'équivalents/sec}} \right) * 100$$

Le débit théorique a été calculé en divisant le courant (A) par la constante de Faraday (= 96 485 A\*s/équivalent). Le débit expérimental est lié à la concentration en acide sulfurique mesurée par titration dans l'anolyte en fonction de la durée du test. Les tableaux 3.10 et 3.11 présentent les calculs réalisés afin d'obtenir la figure 3.23 :

**Tableau 3-9 : Calcul du débit théorique d'équivalents par seconde de l'essai d'électrolyse membranaire réalisé**

Courant (A)	10
Constante de Faraday (A*s/eq)	96485
Débit théorique (équivalent/s)	0,000104

**Tableau 3-10 : Calcul des efficacités de courant cumulatives et non-cumulatives de l'essai d'électrolyse membranaire réalisé**

Durée du test (min)	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans l'anolyte (mol/L)	Volume de l'anolyte (L)	mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total dans anolyte	équivalents H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total	Efficacité de courant cumulative
320	0,45	2,53	1,12	2,25	87,4
610	0,72	2,53	1,83	3,66	83,1
680	0,78	2,53	1,98	3,97	81,7
920	0,98	2,44	2,39	4,78	74,7
1070	1,02	2,44	2,48	4,95	66,8

Durée approximative de l'efficacité de courant non-cumulative (min)	équivalents/s	Efficacité de courant non-cumulative
465	8,11E-05	78,3
645	7,24E-05	69,9
800	5,67E-05	54,7
995	1,90E-05	18,3

On remarque que l'efficacité du courant diminue lorsque la concentration en acide sulfurique dans l'anolyte augmente. Ceci est certainement dû à une mauvaise sélectivité de la membrane anionique FAB permettant le passage de cations H<sup>+</sup> de l'anolyte au diluat lorsque la

concentration en acide devient très élevée dans l'anolyte. Cet inconvénient peut être résolu par le remplacement de l'anolyte par une solution d'environ 1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dès que la concentration en acide devient trop élevée pendant la séparation. De même, l'utilisation de membranes anioniques très sélectives est importante.

La concentration en glucose a été mesurée dans les trois compartiments au début et à la fin de l'essai. On constate qu'il n'y a eu aucun gain de glucose dans l'anolyte ou le catholyte et qu'une perte de moins de 6 % est observée dans le diluat. Cette perte minime de glucose est peut-être due à une erreur sur la lecture du volume, ou à un colmatage du glucose sur les membranes.

La demande énergétique a été calculée à environ 5.2 kWh pour la production d'1 kg d'acide sulfurique et d'1 kg de NaOH, ceci, en tenant compte du voltage dû aux électrodes. Cette demande énergétique correspond à environ 67.3 kWh/kg de glucose séparés, représentant environ 3.4 \$/kg glucose, à 0.05 \$/kWh. De même, cette demande énergétique correspond à 3.1 kWh/kg d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium séparé.

Voici un tableau détaillant ce calcul :

**Tableau 3-11 : Calcul de la demande énergétique de l'essai d'électrolyse membranaire**

Temps total (min)	1070
temps (h)	17,8
Courant moyen (A)	10,02
Potentiel (V)	6,13
Puissance totale (W); ( $P=VI$ )	61,36
Puissance totale (Wh)	1094,3
Masse d'acide+sel séparés (g)	347,5
Masse d'acide sulfurique produit (g)	217,9
Masse de NaOH produit (g)	203,0
Masse de glucose correspondant (g)	16,3
<b>Puissance totale (kWh/kg acide+sel séparés)</b>	<b>3,1</b>
Puissance totale (kWh/kg $H_2SO_4$ produit)	5,0
Puissance totale (kWh/kg NaOH produit)	5,4
<b>Puissance totale (kWh/kg glucose produit)</b>	<b>67,3</b>
Coût (\$/kg acide sulfurique produit)	0,25
Coût (\$/kg NaOH produit)	0,27
Coût (\$/kg glucose)	3,37

Les chiffres justifiés sur la gauche correspondent à des valeurs expérimentales. Les chiffres justifiés sur la droite sont des hypothèses, alors que les chiffres centrés ont été calculés.

Il est possible de calculer la demande énergétique théorique d'un essai d'électrolyse membranaire :

Tableau 3-12 : Calcul de la demande énergétique théorique de l'essai d'électrolyse membranaire

<b><u>Composition de la solution à traiter</u></b>	
Glucose (g/L)	13
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	252
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	26
Proportions massiques de glucose	
kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg Glucose	19,4
kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg Glucose	2,0
Quantités molaires en jeu	
mole Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg Glucose	136
mole H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg Glucose	20
Quantités d'équivalents en jeu	
équiv. Na <sup>+</sup> /kg Glucose	273
équiv. H <sup>+</sup> /kg Glucose	41
Total d'équivalents à séparer (équiv./kg Glucose)	314
<b><u>Calcul de l'énergie spécifique</u></b>	
HYPOTHÈSE Voltage d'une cellule unitaire (V)	6,1
Efficacité de courant	0,76
Nombre total de coulombs (Coul./kg Glucose)	3,0E+07
Énergie spécifique (kJ/kg Glucose)	2,4E+05
idem (kWh/kg Glucose)	67
Hypothèse: \$/kWh	0,05
<b>Coût de la demande énergétique (dollars/kg glucose)</b>	<b>3,37</b>
<b><u>Calcul du temps de traitement pour un volume donné</u></b>	
Volume de solution à traiter (L)	2,5
Quantité de glucose en jeu (kg)	0,0325
Nombre d'équivalents total dans le volume à traiter	10
Nombre de coulomb correspondants aux équivalents (Faraday)	983779
Nombre de cellules unitaires	1
Surface projetée par cellule (cm <sup>2</sup> )	100
Surface totale (cm <sup>2</sup> )	100
Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	100
Courant total (A)	10
Courant/cellule (A)	10
<b>Temps requis (h)</b>	<b>27,3</b>

Les chiffres justifiés sur la gauche correspondent à des valeurs expérimentales. Les chiffres justifiés sur la droite sont des hypothèses, alors que les chiffres centrés ont été calculés.

Le voltage par cellule unitaire sélectionné est de 6.1 V, tel qu'indiqué dans l'article de Tzanetakis et coll. [N. Tzanetakis *et al.*, 2002b]. On constate que ce voltage est identique à celui déterminé par l'essai réalisé. On remarque aussi que le coût théorique de la demande énergétique est identique à celle mesurée expérimentalement (3.37 \$/kg glucose purifié) dans le cas d'une efficacité du courant de 76 %; ce qui est très près de l'efficacité de courant cumulative calculée lors de l'essai.

### **3.2.5 Chromatographie par exclusion ionique**

L'exclusion ionique pourrait être utilisée dans ce projet pour la séparation du sulfate d'ammonium du glucose.

Deux résines différentes fortement acide échangeuse de cations ont été utilisées pour différents essais à l'échelle laboratoire : la résine PCR 833 de la compagnie Purolite et la résine UBK 530 de la compagnie Mitsubishi Chemical.

La colonne de chromatographie utilisée a une hauteur de 40 cm et un diamètre de 2.58 cm. Elle a une double paroi permettant un contrôle de la température par la circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté. La solution à séparer entre dans le haut de la colonne et est entraînée vers le bas par une pression négative créée par une pompe péristaltique. Des fractions de 7.5 ml sont recueillies pendant les essais. Le volume de résine utilisé pendant les essais varie entre 139 et 183 ml.

Voici une photo du montage expérimental :

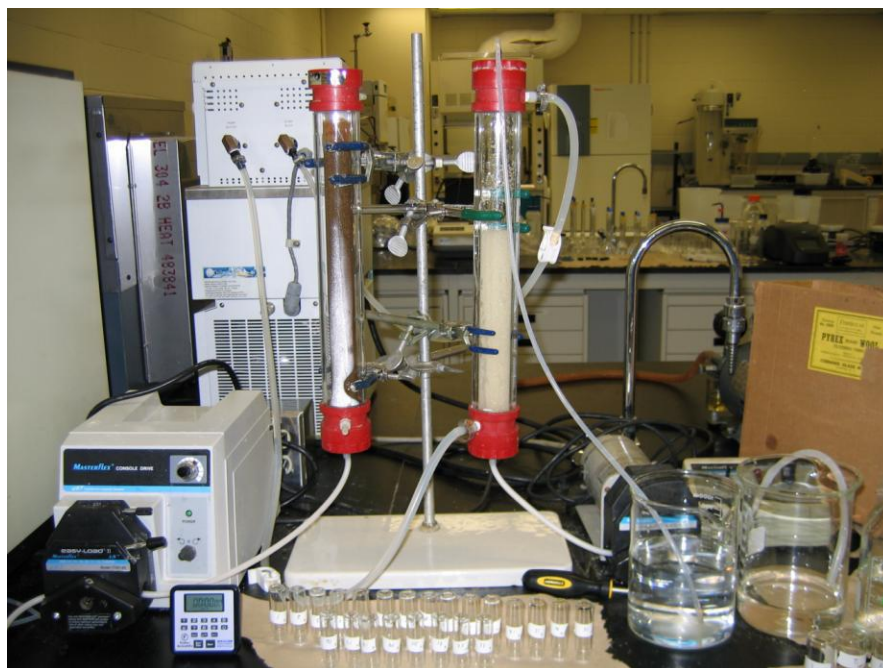


Figure 3.24 : Montage expérimental utilisé pour les essais d'exclusion ionique et d'adsorption de l'acide sur résine

Avant les différents essais, les deux résines ont d'abord été transformées de  $\text{Na}^+$  à  $\text{NH}_4^+$  en faisant lentement circuler une solution de 400 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . La transformation a été vérifiée par l'analyse de la concentration en  $\text{Na}^+$  par spectrophotométrie de flamme (par émission). Ensuite, un rétrolavage a été réalisé afin d'enlever les bulles d'air et de bien nettoyer la résine avec de l'eau distillée. Puis, de l'eau a été circulée de haut en bas afin de permettre à la résine de bien se positionner dans la colonne avant les essais.

Tel qu'attendu, le sulfate d'ammonium circule plus rapidement dans la colonne que le glucose. Une séparation partielle des deux composés est obtenue.



Voici un exemple de séparation obtenue avec la résine PCR 833 :

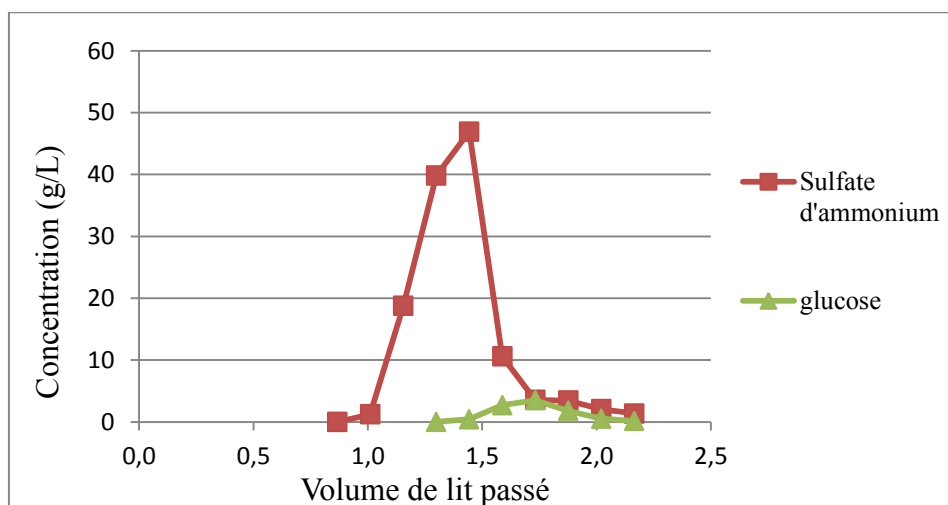


Figure 3.25 : Essai 8 d'exclusion ionique avec résine PCR 833 (alimentation : 10 ml composé de 100 g/L sulfate d'ammonium et de 7.5 g/L glucose, débit de 4 ml/min , température de 60°C)

Voici un exemple de séparation obtenue avec la résine UBK 530 :

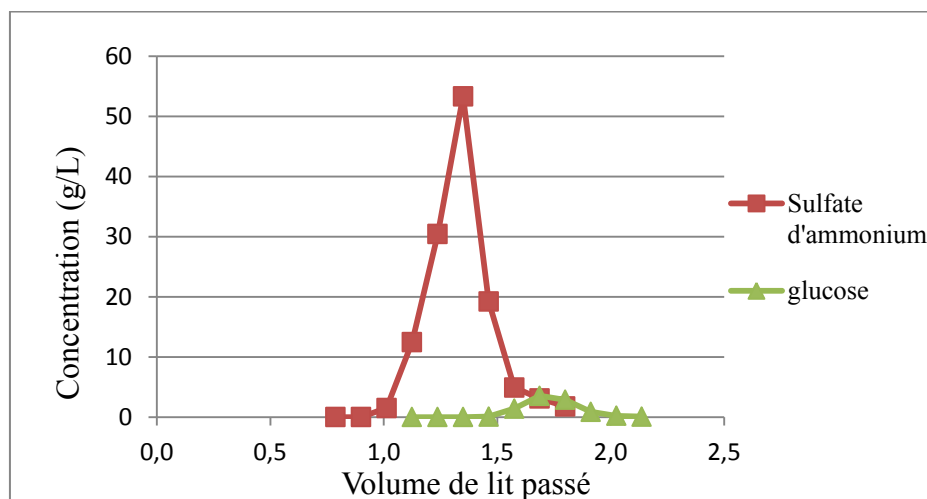


Figure 3.26 : Essai 4 d'exclusion ionique avec résine UBK 530 (alimentation : 10 ml composé de 100 g/L sulfate d'ammonium et de 7.5 g/L glucose, débit de 3.5 ml/min, température de 60°C)

Les deux essais ont été réalisés avec une alimentation identique, un débit semblable, et une température de 60 °C.

Voici toutes les conditions expérimentales testées avec les pourcentages de récupération du sulfate d'ammonium et du glucose, ainsi que leur facteur de dilution :

Tableau 3-13 : Conditions expérimentales et résultats des essais d'exclusion ionique

# TEST	Type de Résine	Volume de solution traitée (ml)	Concentration en glucose de la solution traitée (g/L)	Concentration en sulfate d'ammonium de la solution traitée (g/L)	Débit (ml/min)	T (°C)	% de récupération du glucose	% de récupération du sulfate d'ammonium	Dilution du glucose	Dilution du sulfate d'ammonium
4	PCR 833, de la cie Purolite	10	7.5	100	3.25	60	96.2	36.5	5.6	5.2
							89.3	62.7	5.0	4.1
7	PCR 833, de la cie Purolite	10	7.5	100	3.45	60	98.3	58.4	4.3	4.1
							84.1	86.8	4.1	3.7
8 (=4,7)	PCR 833, de la cie Purolite	10	7.5	100	4.0	60	95.0	81.9	4.3	2.8
5	PCR 833, de la cie Purolite	20	7.5	100	3.28	60	97.9	28.4	2.6	4.1
							88.5	53.2	1.9	2.9
6	PCR 833, de la cie Purolite	10	3.75	50	3.30	60	99.0	70.8	4.3	3.3
9 (=6)	PCR 833, de la cie Purolite	10	3.75	50	4	60	98.5	59.8	4.4	2.6
							90.3	87.7	3.9	2.7
10	PCR 833, de la cie Purolite	10	7.5	100	15.5	60	98.0	54.0	5.3	3.0
# TEST	Type de Résine	Volume de solution traitée (ml)	Concentration en glucose de la solution traitée (g/L)	Concentration en sulfate d'ammonium de la solution traitée (g/L)	Débit (ml/min)	T (°C)	% de récupération du glucose	% de récupération du sulfate d'ammonium	Dilution du glucose	Dilution du sulfate d'ammonium
1	UBK 530, de la cie Mitsubishi Chemical	10	7.5	100	2.8	T piece	96.5	68.1	4.4	3.7
							87.3	89.2	3.9	3.7
2	UBK 530, de la cie Mitsubishi Chemical	10	3.75	50	2.1	60	95.0	92.4	3.3	3.6
3	UBK 530, de la cie Mitsubishi Chemical	20	7.5	100	3.5	60	94.6	63.1	2.9	2.5
							92.2	90.5	2.6	2.2
4	UBK 530, de la cie Mitsubishi Chemical	10	7.5	100	3.5	60	95.8	91.1	3.4	3.5
5	UBK 530 de la cie Mitsubishi Chemical	10	15	200	3.7	60	95.7	45.6	5.6	5.3
							92.8	83.0	5.0	3.9
6	UBK 530, de la cie Mitsubishi Chemical	20	15	200	3.5	60	95.1	40.6	2.9	5.0
							91.6	67.4	2.6	3.0

Les pourcentages de récupération du glucose et du sulfate d'ammonium, ainsi que les facteurs de dilution dépendent des fractions de 7.5 ml retenus. Ainsi, une deuxième ligne a parfois été ajoutée pour indiquer une autre sélection possible de ces fractions. Par exemple, dans le cas de l'essai #5 avec résine UBK 530, il y a enlèvement de 41 % du sulfate d'ammonium pour 95 % de récupération du glucose (fractions #13-19). Par contre, si 93 % du glucose est récupéré (fractions #14-19), 83 % du sulfate d'ammonium peut être retiré de la solution.

On constate que les résultats obtenus avec la résine UBK 530 donnent des résultats semblables à ceux obtenus avec la résine PCR 833.

D'après les résultats obtenus, on peut s'attendre à ce que cette technologie puisse être appliquée au projet de production d'éthanol cellulosique. L'utilisation d'un système industriel de chromatographie devrait permettre d'obtenir un moins grand facteur de dilution des solutions récupérées que l'utilisation d'une petite colonne de chromatographie à l'échelle laboratoire. Des essais d'optimisation réalisés par différentes compagnies leaders dans le domaine seraient nécessaires pour une meilleure prise de décision.

### 3.2.6 Séparation par adsorption de l'acide

#### **Essai réalisé par la compagnie *Amalgated Research LLC***

Dans le cadre de ce projet de recherche, la compagnie *Amalgated Research LLC* a fait un test et a prouvé à l'échelle laboratoire que l'adsorption de l'acide sulfurique avec résine fortement basique échangeuse d'anions fonctionne bien pour la séparation de l'acide sulfurique du glucose et du sulfate d'ammonium dans une colonne. Par contre, le glucose et le sulfate d'ammonium ne sont pas séparés de cette façon; une étape de séparation supplémentaire telle que la chromatographie par exclusion ionique ou l'électrolyse membranaire est nécessaire. L'essai d'adsorption de l'acide a été réalisé avec une alimentation ayant la composition suivante: 428 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 222 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 77 g/L glucose. Il faut aussi noter que 100 ml d'eau ont été utilisés comme éluant.

Des compagnies leaders dans le domaine devront certainement réaliser des essais afin de déterminer le pourcentage de séparation ainsi que la dilution obtenue avec les meilleures résines industrielles. Des essais dans des appareils industriels comme dans un système de chromatographie à lit mobile simulé donneront de résultats plus réels. De même, les technologies des cibles Eco-Tec et Gütling devraient être testées (Voir section 2.2.7).

### 3.2.7 Concentration par compression mécanique de la vapeur

Un essai de concentration par compression mécanique de la vapeur de 200 L d'une solution de 5 % de sulfate d'ammonium a été réalisé au laboratoire des technologies de l'énergie (LTE) [Bédard, 2009]. L'appareil utilisé permet une évaporation de l'eau d'environ 40 L/h. Pendant l'essai, la consommation énergétique a été mesurée toutes les 10 min, celle-ci comprenant la consommation énergétique du compresseur, des pompes de circulation du liquide et des pertes associées au transformateur 600V/480V. De plus, la température et la pression d'évaporation a été lu toutes les 15 min.

Bien que la technologie de concentration par CMV sera certainement utilisée dans le cadre de ce projet pour la concentration de l'acide sulfurique plutôt que pour la concentration du sulfate d'ammonium, la demande énergétique mesurée dans cet essai peut être utilisé pour l'estimation grossière de la demande énergétique nécessaire à la concentration de l'acide sulfurique.



Figure 3.27: Appareil de concentration par CMV du LTE

L'essai a permis de concentrer le sulfate d'ammonium de 5 à 44 %. Moins de 3 ppm de sulfate d'ammonium ont été mesurées dans le distillat. La consommation énergétique spécifique est d'environ 112 kWh/tonne d'eau évaporée, alors que l'opération de l'appareil avec de l'eau seulement requiert environ 110 kWh/tonne d'eau évaporée. À la fin de l'essai, la puissance

consommée par l'appareil était de 4.7 kW comparativement à 4.4 kW initialement, due à la concentration plus élevée du sel dans la solution à évaporer.

### 3.2.8 Procédés possibles

Suite à la revue de littérature et des différents essais réalisés, voici des schémas de procédés possibles pour la récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse acide de la cellulose :

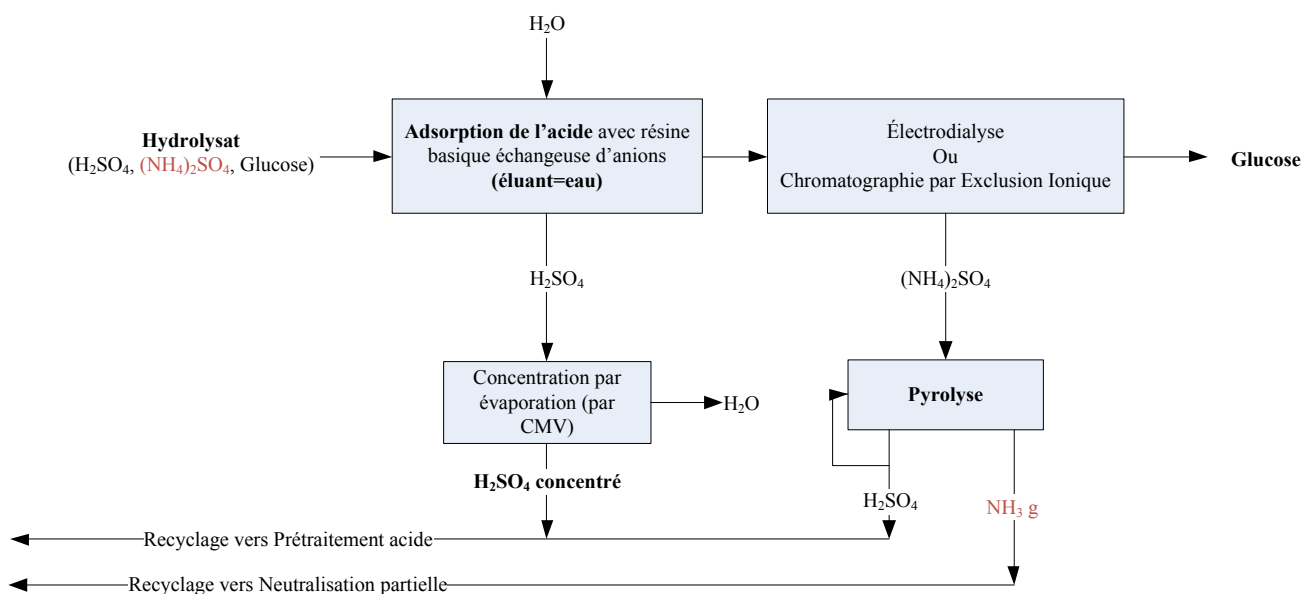


Figure 3.28 : Procédé possible de récupération de l'acide et de la base utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose (Adsorption de l'acide + ED ou Chromatographie par exclusion ionique)

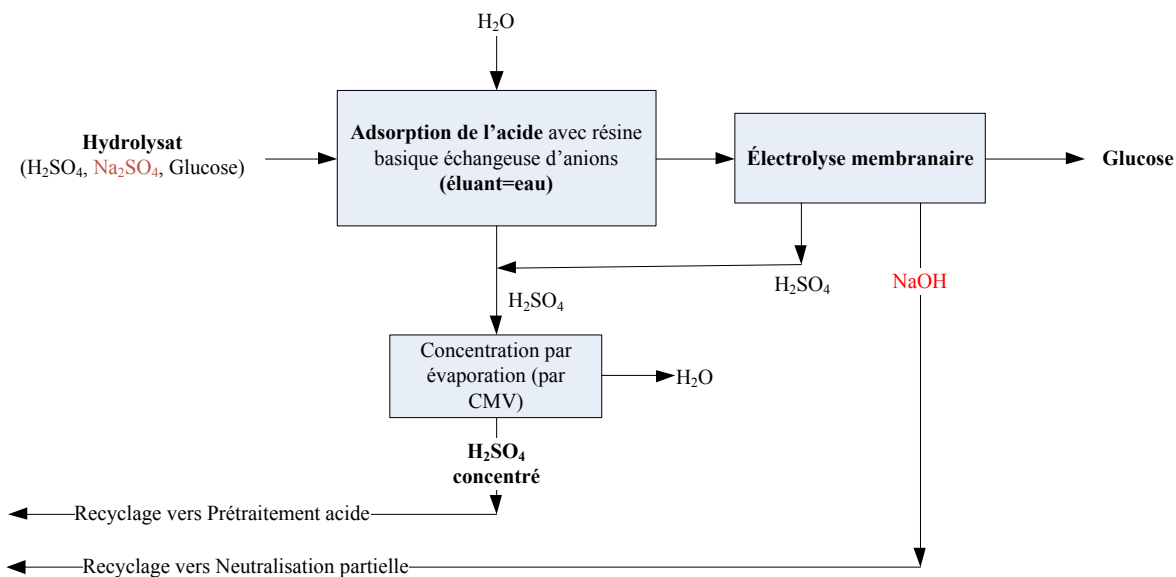


Figure 3.29 : Procédé possible de récupération de l'acide et de la base utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose (Adsorption de l'acide + Électrolyse membranaire)

Ces procédés sont identiques à ceux identifiés suite à la revue de la littérature. Par contre, plusieurs essais ont permis de prouver la faisabilité technique de différentes méthodes de séparation telles que l'électrodialyse conventionnelle, l'électrolyse membranaire, l'adsorption de l'acide sulfurique sur résine et la chromatographie par exclusion ionique.

## CHAPITRE 4 CONCLUSION

### 4.1 Sommaire et contributions

La cellulose de tiges de triticales obtenue par le procédé FIRSST [Chornet, 2008; Lavoie et al, 2011] a été hydrolysée, purifiée par électrodialyse, puis fermentée en éthanol avec succès, prouvant la faisabilité technique du procédé développé conjointement par CRB Innovations et par le groupe de recherche de l'Université.

#### 4.1.1 Hydrolyse de la cellulose

La méthode d'hydrolyse acide développée par notre équipe a été optimisée dans le cadre de ces travaux. Des rendements d'hydrolyse de la cellulose de près de 100 % ont été atteints. Des hydrolyses ont été réalisées avec des quantités initiales de cellulose vingt-cinq fois plus importantes que lors des travaux précédents et des résultats similaires ont été obtenus.

La concentration optimale en acide sulfurique lors du prétraitement à 30°C est de 72 %, en tenant compte de l'humidité de la cellulose. Une durée minimale de prétraitement de 30 minutes est nécessaire. Afin d'obtenir un rendement de la cellulose de près de 100 %, un ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche de plus de 36 semble nécessaire. D'autres facteurs comme le ratio molaire  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+/\text{NH}_3$  et la concentration de la base ajoutée sont aussi très importants sur le rendement de l'hydrolyse.

Dans le cas d'une hydrolyse de la cellulose de triticales de 10 min à 121°C ou de 60 à 90 min à 100°C avec NaOH comme base pour la neutralisation partielle, les conditions optimales sont les suivantes : prétraitement de 30 min à 30°C avec 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche de 36, ratio molaire  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  de 2.5 et concentration en NaOH de 20 % massique.

Dans le cas d'une hydrolyse de la cellulose de triticales de 10 min à 121°C avec  $\text{NH}_3$  28-30% comme base pour la neutralisation partielle, les conditions optimales sont les suivantes :

prétraitement de 30 min à 30°C avec 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche de 36 et ratio molaire  $\text{H}^+/\text{NH}_3$  de 1.8.

#### **4.1.2 Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose**

La faisabilité technique de plusieurs technologies dans le cadre de ce projet ont été prouvées tels que l'électrodialyse, l'électrolyse membranaire, l'adsorption de l'acide sulfurique sur résine et la chromatographie par exclusion ionique.

L'électrolyse membranaire a permis la purification du glucose ainsi que la production d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium à partir du sulfate de sodium. Cette technologie semble donc parfaite pour ce procédé. Par contre, puisque la demande énergétique de la technologie est élevée (3.1 kWh/kg d'ions séparés) due à la grande quantité d'ions présents dans l'hydrolysate de cellulose comparativement à la quantité de glucose, cette technique semble difficilement réalisable à l'échelle industrielle due à son coût élevé (3.4 \$/kg glucose, à 0.05 \$/kWh).

L'électrodialyse a aussi permis la séparation du glucose de l'acide sulfurique et du sulfate d'ammonium. Cette technologie a une demande énergétique inférieure à celle de l'électrolyse membranaire (0.5 vs 3.1 kWh/kg d'ions transférés). Par contre, une pyrolyse du sulfate d'ammonium est ensuite nécessaire pour la récupération de l'acide sulfurique et de l'ammoniac. Afin de réduire la demande énergétique, l'enlèvement de l'acide par adsorption sur résine semble nécessaire.

Une autre option envisageable est la séparation du glucose du sulfate d'ammonium par exclusion ionique suite à l'enlèvement de l'acide sulfurique. Cette option est intéressante, entre autres parce que les coûts d'opération sont assez faibles. Un système de chromatographie à lit mobile simulé serait utilisé afin de réduire la dilution obtenue. Des essais de laboratoire avec la résine UBK 530 ont permis l'enlèvement d'environ 90 % du sulfate d'ammonium tout en récupérant 95 % du glucose. Ces essais très encourageants permettent de confirmer que



cette méthode est envisageable dans le cadre d'une production d'éthanol cellulosique à l'échelle industrielle.

## **4.2 Travaux futurs**

### **4.2.1 Hydrolyse de la cellulose**

Des essais sont nécessaires afin de connaître les conditions optimales d'hydrolyse dans le cas où un autre type de cellulose est utilisé ou si la durée et la température de l'hydrolyse sont modifiées.

Une mise à l'échelle du procédé d'hydrolyse de la cellulose à l'échelle laboratoire est maintenant possible voir même souhaitable.

### **4.2.2 Récupération des produits chimiques utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose**

La sélection d'un prétraitement tel que la microfiltration est essentielle avant une chromatographie ou un traitement de séparation membranaire.

Des essais d'électrodialyse et d'électrolyse membranaire à long terme sont nécessaires afin de s'assurer que le glucose ne colmate pas les membranes. Dans le cas où le glucose poserait problème, tester différentes méthodes pour régler le problème tel que des lavages répétés, une meilleure agitation des compartiments ou l'inversion de polarité des électrodes.

Des essais d'adsorption de l'acide sur résine avec système industriel tel que le système APU de Eco-Tec ou le système KOMParet de Gütling sont nécessaires afin de déterminer le pourcentage de récupération du glucose ainsi que la dilution obtenue par cette technologie. Sinon, des essais de laboratoire avec résines commerciales doivent être réalisés. Un procédé SMB pourrait ensuite être utilisé industriellement avec la résine sélectionnée lors des essais de laboratoire.

Peu importe le procédé sélectionné, une attention particulière devra être portée quant à la propriété intellectuelle existante en la matière. De plus, des essais d'optimisation seront nécessaires avant une production industrielle. Une analyse économique devra être réalisée afin de vérifier la rentabilité du procédé industriel.

# ANNEXES

## Liste des essais d'hydrolyse de cellulose réalisés

### Cellulose Avicel PH-101

Tous ces essais ont été réalisés avec :

- NH<sub>3</sub> 28-30 % comme base
- hydrolyse de 60 min à 100°C

Tableau 1 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose Avicel PH-101 réalisés

# d'essais	Ratio Massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /cellulose sèche	C <sub>H2SO4</sub> pendant prétraitement (%)	Durée du gonflement à 30°C (h)	Ratio Molaire H <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	Rendement de l'hydrolyse de la cellulose (%)	Moy. des réplicats (%)
23	49	72	2	2,24	74	
24	49	72	4	2,24	70	
28	31	72	2	2,24	51	
32	31	72	2	1,75	79	
27	31	72	2	1,56	84	82
29	31	72	2	1,56	80	
33	31	72	2	1,36	68	
34	25	64	2	1,56	64	
36	25	72	1	1,56	74	
31	25	72	2	1,56	79	71
37	25	72	2	1,56	62	
38	25	72	2	1,56	71	
30	19	72	2	1,55	70	
41	19	72	2	1,36	77	
42	19	72	2	1,17	69	
25	12	72	2	1,55	55	66
35	12	72	2	1,36	68	
39	12	72	2	1,36	64	
26	12	72	2	2,23	18	
40	12	72	2	1,17	68	

## Cellulose de peuplier

Tous ces essais ont été réalisés avec :

- Prétraitement de 2 h à 30°C avec 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Ratio massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /cellulose sèche de 12
- $\text{NH}_3$  28-30 % comme base
- hydrolyse de 60 min à 100°C

Tableau 2 : Liste des essais d'hydrolyse de la cellulose de peuplier réalisés

# d'essais	Ratio molaire $\text{H}^+/\text{NH}_3$	Rendement de l'hydrolyse de la cellulose (%)	Moy. des réplicats (%)
63	1,69	65,6	66,9
64	1,69	68,1	
66	1,32	52,4	
69	2,06	55,7	

## Cellulose de chanvre

Tableau 3 : Liste des hydrolyses de cellulose de chanvre réalisée avec NH<sub>3</sub> 28-30%

# Tests	Ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /cellulose sèche	CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pendant gonflement (%)	Durée du gonflement à 30°C (h)	Ratio molaire H <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	Durée de l'hydrolyse (min)	T de l'hydrolyse (°C)	Rendement de l'hydrolyse de la cellulose (%)	Moy. des réplcats (%)
97	24	72	2	0.8	30	121	55	
91	24	72	2	0.4	30	121	3	
98	24	82	2	0.4	30	121	3	
58	18	72	2	1.9	60	100	76	
57	18	72	2	1.7	60	100	77	
48	18	72	2	1.5	60	100	78	
43	18	72	2	1.3	60	103	80	
44	18	72	2	1.3	60	100	69	74
46	18	72	2	1.3	60	100	78	
50	18	72	2	1.1	60	100	43	
73	18	72	2	1.7	60	121	10	13
77	18	72	2	1.7	60	121	15	
75	18	72	2	1.3	60	121	60	
52	12	72	2	1.9	60	100	58	
59	12	72	2	1.7	60	100	78	77
60	12	72	2	1.7	60	100	75	
61	12	72	4	1.7	60	100	71	71
62	12	72	4	1.7	60	100	71	
65	12	72	1	1.7	60	100	74	72
68	12	72	1	1.7	60	100	70	
51	12	72	2	1.5	60	100	75	73
54	12	72	2	1.5	60	100	71	
47	12	72	2	1.3	60	100	73	67
56	12	72	2	1.3	60	100	62	
45	12	72	2	1.1	60	100	43	44
49	12	72	2	1.1	60	100	46	
79	12	72	2	1.9	30	121	9	
67	12	72	2	1.7	30	121	82	81
70	12	72	2	1.7	30	121	80	
84	12	72	2	1.5	30	121	29	
78	12	72	2	1.1	30	121	51	
96	12	72	2	0.4	30	121	3	
90	12	72	2	0.8	30	121	80	
86	12	82	2	1.9	30	121	2	
80	12	82	2	1.5	30	121	16	
85	12	82	2	1.1	30	121	50	
92	12	82	2	0.8	30	121	76	
72	12	72	2	1.7	60	121	7	9
76	12	72	2	1.7	60	121	11	
74	12	72	2	1.3	60	121	43	
53	9	72	2	1.5	60	100	65	
55	9	72	2	1.3	60	100	67	

Tous les essais du Tableau 4 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose de chanvre réalisés avec NaOH ont été réalisés avec :

- Prétraitement de 2 h à 30°C
- NaOH comme base
- hydrolyse de 30 min à 121°C

Tableau 4 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose de chanvre réalisés avec NaOH

# Tests	Ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /cellulose sèche	C <sub>H2SO4</sub> pendant gonflement (%)	Conc. du NaOH ajouté (%)	Ratio molaire H <sup>+</sup> /OH <sup>-</sup>	Rendement de l'hydrolyse de la cellulose (%)	Moy. des réplicats (%)
94	24	72	29,6	2,7	64	
100	24	72	29,6	2,3	76	
95	24	82	29,6	2,3	70	
99	12	72	29,6	2,7	65	
110	12	72	28,1	2,5	72	
112	12	72	43,9	2,5	65	
118	12	72	20,7	2,5	71	
102	12	72	100,0	2,3	1	1
105	12	72	100,0	2,3	1	
103	12	72	45,6	2,3	68	68
106	12	72	45,6	2,3	67	
104	12	72	29,6	2,3	73	73
107	12	72	29,6	2,3	73	
108	12	72	21,9	2,3	81	81
113	12	72	21,9	2,3	81	
93	12	72	29,6	2,3	78	
120	12	72	32,8	2,0	77	79
121	12	72	32,8	2,0	76	
122	12	72	32,8	2,0	76	
123	12	72	32,8	2,0	80	
124	12	72	32,8	2,0	85	
125	12	72	32,8	2,0	82	
109	12	72	32,8	2,0	80	78
114	12	72	32,8	2,0	77	
111	12	72	49,4	2,0	72	
117	12	72	24,6	2,0	80	
88	12	72	29,6	1,9	77	
115	12	72	35,2	1,8	72	
119	12	72	26,6	1,8	75	
116	12	72	37,9	1,6	62	
87	12	72	29,6	1,6	60	
81	12	72	29,6	1,2	25	
101	12	82	29,6	2,7	57	
83	12	82	29,6	1,9	75	
89	12	82	29,6	1,6	47	
82	12	82	29,6	1,2	18	

## Cellulose de triticale

Tous les essais du Tableau 5 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose de triticale réalisés avec  $\text{NH}_3$  ont été réalisés avec :

- Prétraitement de 2 h à 30°C avec 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{NH}_3$  comme base

Tableau 5 : Liste des essais d'hydrolyse de cellulose de triticale réalisés avec  $\text{NH}_3$

# d'essais	Ratio massique $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Cellulose sèche	$\text{C}_{\text{BASE AJOUTÉE}}$ (% m/m)	Ratio Molaire $\text{H}^+/\text{NH}_3$	Conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ pendant hydrolyse (g/L)	Durée de l'hydrolyse (min)	T de l'hydrolyse (°C)	Rendement de l'hydrolyse de la cellulose (%)	Moy. des réplicats (%)
340	36	29	1,8	323	0	100	8,3	
341	36	29	1,8	316	15	100	75,1	77,3
364	36	29	1,8	326	15	100	79,5	
363	36	29	1,8	318	30	100	79,7	77,6
335	36	29	1,8	310	30	100	75,6	
338	36	29	1,8	294	60	100	86,1	80,6
342	36	29	1,8	319	60	100	77,3	
362	36	29	1,8	312	65	100	78,5	
339	36	29	1,8	281	90	100	88,2	83,6
365	36	29	1,8	310	90	100	79,0	
343	36	29	1,8	332	120	100	75,1	
344	36	29	1,8	366	180	100	66,7	
309	36	29	2,0	244	10	121	100,0	
310	36	29	1,8	307	10	121	97,1	94,2
311	36	29	1,8	306	10	121	92,7	
312	36	29	1,8	314	10	121	91,7	
313	36	29	1,8	312	10	121	95,5	
307	36	29	1,8	300	10	121	101,4	102,5
306	36	29	1,8	309	10	121	103,6	
308	36	29	1,6	305	10	121	104,4	98,2
301	36	29	1,6	249	10	121	92,1	
292	36	29	1,2	101	10	121	68,1	

300	24	29	2	350	10	121	88.6	
305	24	29	1.8	303	10	121	91.8	94.1
299	24	29	1.8	296	10	121	96.4	
298	24	29	1.6	238	10	121	94.8	92.2
213	24	29	1.6	249	10	121	87.2	
291	24	29	1.6	250	10	121	94.5	
297	24	29	1.4	170	10	121	74.5	84.1
290	24	29	1.4	179	10	121	87.5	
283	24	29	1.4	181	10	121	82.4	
212	24	29	1.4	178	10	121	92.0	
289	24	29	1.2	97	10	121	65.7	
279	24	29	1.2	99	10	121	62.8	
288	24	29	1	0	10	121	41.7	54.2
210	24	29	1	0	10	121	66.6	
296	12	29	2.0	341	10	121	79.2	
304	12	29	1.8	272	10	121	83.2	83.8
295	12	29	1.8	296	10	121	84.5	
294	12	29	1.6	239	10	121	85.4	83.9
287	12	29	1.6	237	10	121	84.7	
209	12	29	1.6	229	10	121	81.7	
293	12	29	1.4	178	10	121	64.6	75.9
286	12	29	1.4	172	10	121	72.7	
208	12	29	1.4	168	10	121	80.9	
230	12	29	1.4	174	10	121	85.2	
280	12	10	1.4	89	10	121	33.2	
281	12	15	1.3	89	10	121	38.2	
282	12	20	1.25	90	10	121	52.0	
285	12	29	1.2	93	10	121	48.9	56.4
278	12	29	1.2	93	10	121	43.8	
224	12	29	1.2	90	10	121	50.5	
228	12	29	1.2	95	10	121	67.6	
229	12	29	1.2	94	10	121	71.4	
225	12	20	1.2	74	10	121	41.3	
226	12	15	1.2	61	10	121	32.0	
223	12	10	1.2	46	10	121	19.1	
284	12	29	1	0	10	121	26.5	37.7
206	12	29	1	0	10	121	53.0	
227	12	29	1	0	10	121	33.5	



131	12	29	1	0	30	121	51.4	
130	12	29	0.75	-155	30	121	9.4	
129	12	29	0.5	-528	30	121	1.1	
218	12	29	1.8	284	30	121	57.7	
137	12	29	1.6	227	30	121	72.7	63.0
156	12	29	1.6	240	30	121	54.2	
164	12	29	1.6	245	30	121	70.4	
217	12	29	1.6	230	30	121	63.2	
219	12	29	1.6	233	30	121	54.4	
148	12	29	1.5	209	30	121	43.7	
147	12	29	1.4	193	30	121	56.6	67.3
216	12	29	1.4	165	30	121	78.1	
136	12	29	1.3	129	30	121	81.5	78.4
146	12	29	1.3	135	30	121	75.4	
215	12	29	1.2	91	30	121	84.6	
135	12	29	1	1	30	121	50.6	58.1
214	12	29	1	0	30	121	65.6	

Tableau 6 : Liste des essais d'hydrolyses de cellulose de triticales avec NaOH :

# Tests	Ratio massique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /cellulose sèche	Durée du prétraitement	C <sub>H2SO4</sub> pendant prétraitement (%)	C <sub>BASE AJOUTÉE</sub> (% m/m)	Ratio molaire H <sup>+</sup> /OH <sup>-</sup>	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pendant l'hydrolyse (g/L)	Durée de l'hydrolyse (min)	T de l'hydrolyse (°C)	Rendement de l'hydrolyse de la cellulose (%)	Moy. des réplicats (%)
345	35	1h	72	20.0	2.5	272	0	100	12.8	
332	35	2h	72	20.0	2.5	284	30	100	79.4	
338	35	1h	72	20.0	2.5	294	60	100	86.1	84.9
346	35	1h	72	20.0	2.5	274	60	100	83.7	
339	35	1h	72	20.0	2.5	281	90	100	88.2	
347	35	1h	72	20.0	2.5	308	120	100	83.3	
348	35	1h	72	20.0	2.5	336	180	100	79.9	
322	36	0	72	20.0	2.5	284	10	121	9.0	18.2
323	36	0	72	20.0	2.5	277	10	121	27.5	
324	36	15 min	72	20.0	2.5	271	10	121	76.1	76.1
325	36	15 min	72	20.0	2.5	273	10	121	76.2	
326	36	30 min	72	20.0	2.5	273	10	121	86.4	85.3
327	36	30 min	72	20.0	2.5	271	10	121	83.9	
314	36	30 min	72	20.0	2.5	279	10	121	84.5	
315	36	35 min	72	20.0	2.5	270	10	121	86.5	
316	36	1h	72	20.0	2.5	271	10	121	84.6	85.1
317	36	1h	72	20.0	2.5	271	10	121	85.6	
318	36	1h30	72	20.0	2.5	271	10	121	85.5	86.3
319	36	1h30	72	20.0	2.5	271	10	121	87.2	

320	36	2h	72	20.0	2.5	271	10	121	88.4	97.0
321	36	2h	72	20.0	2.5	275	10	121	85.1	
275	36	2h	72	20.0	2.5	279	10	121	105.1	
303	36	2h	72	20.0	2.5	279	10	121	109.5	
179	36	2h	72	32.8	2.3	336	10	121	100.8	100.5
268	36	2h	72	32.8	2.3	347	10	121	100.3	
199	36	2h	72	20.0	2.3	255	10	121	104.0	
269	36	2h	72	20.0	2.3	250	10	121	103.6	104.1
276	36	2h	72	20.0	2.3	254	10	121	103.5	
277	36	2h	72	20.0	2.3	253	10	121	105.2	
254	36	2h	72	20.0	2.3	232	10	121	101.7	
255	36	2h	72	20.0	2.3	234	10	121	87.9	
256	36	2h	72	20.0	2.3	232	10	121	92.8	
257	36	2h	72	20.0	2.3	236	10	121	82.6	
258	36	2h	72	20.0	2.3	235	10	121	79.1	
259	36	2h	72	20.0	2.3	235	10	121	85.8	
260	36	2h	72	20.0	2.3	235	10	121	82.7	87.5
261	36	2h	72	20.0	2.3	238	10	121	84.4	
262	36	2h	72	20.0	2.3	236	10	121	85.9	
263	36	2h	72	20.0	2.3	238	10	121	85.1	
264	36	2h	72	20.0	2.3	238	10	121	80.8	
265	36	2h	72	20.0	2.3	238	10	121	85.1	
266	36	2h	72	20.0	2.3	243	10	121	112.7	
267	36	2h	72	20.0	2.3	237	10	121	78.3	
205	24	2h	82	18.3	2.3	241	10	121	95.4	
203	24	2h	62	22.9	2.3	246	10	121	36.4	
251	24	2h	72	40.0	2.5	404	10	121	83.2	
302	24	2h	72	20.0	2.5	279	10	121	102.2	101.1
274	24	2h	72	20.0	2.5	271	10	121	100.0	
250	24	2h	72	40.0	2.3	370	10	121	87.5	
178	24	2h	72	32.8	2.3	334	10	121	92.0	90.4
196	24	2h	72	32.8	2.3	348	10	121	88.7	
238	24	2h	72	20.0	2.3	248	10	121	101.3	99.5
204	24	2h	72	20.0	2.3	248	10	121	99.2	
197	24	2h	72	20.0	2.3	248	10	121	98.0	
181	24	2h	72	18.7	2.3	212	10	121	97.6	
198	24	2h	72	10.0	2.3	144	10	121	87.6	
249	24	2h	72	40.0	2.1	329	10	121	91.9	92.2
245	24	2h	72	40.0	2.1	330	10	121	92.6	
244	24	2h	72	40.0	1.9	291	10	121	92.0	
239	24	2h	72	40.0	1.71	244	10	121	85.6	
243	24	2h	72	40.0	1.7	236	10	121	86.2	

152	24	2h	82	32.8	2	301	30	121	86.8	87.3
160	24	2h	82	32.8	2	307	30	121	87.8	
151	24	2h	72	32.8	2	279	30	121	90.7	90.8
159	24	2h	72	32.8	2	277	30	121	91.0	
253	18	2h	72	40.0	2.3	368	10	121	84.8	
252	18	2h	72	40.0	2.1	334	10	121	87.0	
176	12	2h	72	32.8	2.3	320	60	121	63.3	
175	12	2h	72	32.8	2	277	60	121	72.0	
174	12	2h	72	32.8	1.7	202	60	121	80.2	
167	12	2h	72	32.8	2.3	322	40	121	68.9	
166	12	2h	72	32.8	2	269	40	121	79.5	
165	12	2h	72	32.8	1.7	214	40	121	77.6	
126	12	2h	72	32.8	1.7	222	30	121	59.7	
127	12	2h	72	32.8	2	283	30	121	77.7	
128	12	2h	72	32.8	2.3	313	30	121	70.9	
150	12	2h	82	32.8	2	301	30	121	75.2	75.7
158	12	2h	82	32.8	2	302	30	121	76.1	
149	12	2h	62	32.8	2	260	30	121	29.0	29.4
157	12	2h	62	32.8	2	252	30	121	29.7	
134	12	2h	72	32.8	2.3	328	30	121	71.6	
142	12	2h	72	32.8	2.2	303	30	121	75.4	
141	12	2h	72	32.8	2.1	292	30	121	79.2	79.2
145	12	2h	72	32.8	2.1	285	30	121	79.3	
154	12	2h	72	50.0	2	360	30	121	69.1	70.2
162	12	2h	72	50.0	2	366	30	121	71.3	
140	12	2h	72	32.8	2	278	30	121	82.0	81.8
144	12	2h	72	32.8	2	272	30	121	82.1	
133	12	2h	72	32.8	2	268	30	121	81.0	
155	12	2h	72	32.8	2	272	30	121	81.4	
163	12	2h	72	32.8	2	273	30	121	82.4	
153	12	2h	72	20.0	2	193	30	121	83.6	84.4
161	12	2h	72	20.0	2	195	30	121	85.2	
143	12	2h	72	32.8	1.9	265	30	121	80.1	80.3
139	12	2h	72	32.8	1.9	252	30	121	80.5	
138	12	2h	72	32.8	1.8	230	30	121	79.9	
132	12	2h	72	32.8	1.7	213	30	121	76.1	
170	12	2h	72	32.8	2.3	324	20	121	78.1	
169	12	2h	72	32.8	2	275	20	121	83.1	
168	12	2h	72	32.8	1.7	210	20	121	73.5	
202	12	2h	82	18.3	2.3	240	10	121	82.2	
222	12	2h	77	19.0	2.3	236	10	121	89.2	
220	12	2h	67	21.2	2.3	248	10	121	79.6	
200	12	2h	62	22.9	2.3	267	10	121	25.2	

273	12	2h	72	20.0	2.9	311	10	121	90.6	
272	12	2h	72	20.0	2.7	289	10	121	92.0	
248	12	2h	72	40.0	2.5	391	10	121	77.6	
177	12	2h	72	32.8	2.5	368	10	121	80.6	
270	12	2h	72	20.0	2.5	271	10	121	93.6	92.7
234	12	2h	72	20.0	2.5	260	10	121	91.7	
247	12	2h	72	40.0	2.3	365	10	121	78.7	
184	12	2h	72	32.8	2.3	333	10	121	82.4	82.2
173	12	2h	72	32.8	2.3	329	10	121	82.0	
271	12	2h	72	20.0	2.3	236	10	121	92.5	90.6
232	12	2h	72	20.0	2.3	234	10	121	91.4	
233	12	2h	72	20.0	2.3	238	10	121	94.6	
235	12	2h	72	20.0	2.3	246	10	121	90.6	
221	12	2h	72	20.0	2.3	235	10	121	92.0	
201	12	2h	72	20.0	2.3	254	10	121	82.8	
180	12	2h	72	16.7	2.3	208	10	121	83.9	
246	12	2h	72	40.0	2.1	339	10	121	80.3	82.5
242	12	2h	72	40.0	2.1	313	10	121	84.7	
231	12	2h	72	20.0	2.1	209	10	121	88.5	
183	12	2h	72	32.8	2.0	289	10	121	76.4	
195	12	2h	72	20.0	2.0	280	10	121	81.4	
241	12	2h	72	40.0	1.9	277	10	121	81.4	
240	12	2h	72	40.0	1.7	246	10	121	64.4	65.1
236	12	2h	72	40.0	1.7	230	10	121	65.9	
171	12	2h	72	32.8	1.7	213	10	121	56.1	
237	12	2h	72	50.0	1.6	264	10	121	48.2	
191	12	2h	72	32.8	2.5	357	5	121	79.7	
190	12	2h	72	32.8	2.3	325	5	121	81.5	
193	12	2h	72	32.8	2.0	319	180	100	80.8	
192	12	2h	72	32.8	2.0	281	105	100	80.6	
189	12	2h	72	32.8	2.0	292	60	100	77.9	
188	12	2h	72	32.8	2.0	293	40	100	69.5	
187	12	2h	72	32.8	2.0	304	30	100	57.4	
186	12	2h	72	32.8	2.0	296	20	100	50.2	
185	12	2h	72	32.8	2.0	306	10	100	40.4	

## Calculs de la demande énergétique de l'électrodialyse

Tableau 7 : Calcul de la demande énergétique dans le cas des essais d'électrodialyse #6 et 7

	Calcul de la demande énergétique réel de l'essai		Calcul de la demande énergétique de l'essai, en soustrayant le voltage dû aux électrodes	
	Électrodialyse ED 6	Électrodialyse 'sans' acide ED 7	Électrodialyse ED 6	Électrodialyse sans acide ED 7
<b>Composition de la solution à traiter</b>				
Glucose (g/L)	60	67	60	67
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	162	202	162	202
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	198	15	198	15
<b>Résultats expérimentaux</b>				
Masse totale séparée (kg)	0,449	0,454	0,449	0,454
Intensité moyenne (A)	7,6	5,3	7,6	5,3
Durée du test (h)	13,3	11,9	13,3	11,9
Tension moyenne (V)	4,3	5,3	4,3	5,3
Tension due aux réactions des électrodes (V)	-	-	2	2
Tension de la séparation (V)	4,3	5,3	2,3	3,3
Puissance requise (W): $P=VI$	32,9	28,1	17,6	17,5
Puissance requise (kW)	0,03	0,03	0,02	0,02
Énergie requise pour la séparation (kWh)	0,4	0,3	0,2	0,2
Énergie requise pour la séparation (kWh/kg d'acide et de sel séparé)	0,98	0,74	0,52	0,46
Cout de la demande énergétique \$/kWh	0,05	0,05	0,05	0,05
Cout de la séparation (\$/kg séparé)	0,049	0,037	0,026	0,023

Tableau 8 : Calcul théorique de la demande énergétique des essais d'électrodialyse #6 et 7

	Calcul <b>théorique</b> des tests réalisés	
	Électrodialyse <b>ED 6</b>	Électrodialyse sans acide <b>ED 7</b>
<b><u>Composition de la solution à traiter</u></b>		
Glucose (g/L)	60	67
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	162	202
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	198	15
Masse totale à séparer (kg/L)	0,36	0,217
mole (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	1,2	1,5
mole H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	2,0	0,2
<b><u>Quantités d'équivalents à séparer</u></b>		
équiv. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	2,5	3,1
équiv. H <sup>+</sup> /L	4,0	0,3
Total d'équivalents à séparer (équiv. <sup>+</sup> /L)	6,5	3,4
mol SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L	3,2	1,7
Total d'équivalents à séparer (équiv. <sup>-</sup> /L)	6,5	3,4
Voltage de cellule unitaire (Hypothèse)	0,7	0,7
Efficacité du courant	0,65	0,63
Charge totale à séparer (Coul./L)	6,3E+05	3,2E+05
É requise pour la séparation (kJ/L)	674	361
É requise pour la séparation (kWh/L)	0,19	0,10
É requise pour la séparation (kWh/kg total d'acide et de sel à séparer)	0,52	0,46
Cout de la demande énergétique \$/kWh	0,05	0,05
Cout de la séparation (\$/kg séparé)	<b>0,026</b>	<b>0,023</b>

**Tableau 9 : Calcul de la demande énergétique d'essais d'électrodialyse, pour la séparation d'hydrolysat de cellulose ayant utilisés un ratio massique acide sulfurique/cellulose sèche de 36 lors de l'hydrolyse**

Pour ratio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/cellulose de 36, rendement de 97 %

Calcul **théorique**

	Électrodialyse selon tests HYD 306-307 avec <u>dilution de 1.3</u>	Électrodialyse sans acide selon tests HYD 306-307 avec <u>dilution de 1.3</u>
<b><u>Composition de la solution à traiter</u></b>		
Glucose (g/L)	13,8	13,8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	314,6	314,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	268,5	26,8
Masse totale à séparer (kg/L)	0,58	0,34
mole (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	2,4	2,4
mole H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	2,7	0,3
<b><u>Quantités d'équivalents à séparer</u></b>		
équiv. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	4,8	4,8
équiv. H <sup>+</sup> /L	5,5	0,5
Total d'équivalents à séparer (équiv. <sup>+</sup> /L)	10,2	5,3
mol SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L	5,1	2,7
Total d'équivalents à séparer (équiv. <sup>-</sup> /L)	10,2	5,3
Voltage de cellule unitaire (Hypothèse)	0,7	0,7
Efficacité du courant (Hypothèse)	0,64	0,64
Charge totale à séparer (Coul./L)	9,9E+05	5,1E+05
É requise pour la séparation (kJ/L)	1080	560
É requise pour la séparation (kWh/L)	0,30	0,16
É requise pour la séparation (kWh/kg total d'acide et de sel à séparer)	0,51	0,46
Cout de la demande énergétique \$/kWh	0,05	0,05
Cout de la séparation (\$/kg séparé)	0,026	0,023
<b>Cout de la séparation (\$/kg glucose)</b>	<b>1,08</b>	<b>0,56</b>

**Tableau 10 : Calcul de la demande énergétique de l'essai d'électrodialyse, pour la séparation d'hydrolysat de cellulose ayant utilisés un ratio massique acide sulfurique/cellulose sèche de 24 lors de l'hydrolyse**

Pour ratio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/cellulose de 24, rendement de 89 %

Calcul **théorique**

	Électrodialyse selon tests HYD 299, 305 avec dilution de 1.3	Électrodialyse sans acide
<b><u>Composition de la solution à traiter</u></b>		
Glucose (g/L)	19,2	19,2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	301,5	301,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	266,2	26,6
Masse totale à séparer (kg/L)	0,57	0,33
mole (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	2,3	2,3
mole H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	2,7	0,3
<b><u>Quantités d'équivalents à séparer</u></b>		
équiv. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	4,6	4,6
équiv.H <sup>+</sup> /L	5,4	0,5
Total d'équivalents à séparer (équiv. <sup>+</sup> /L)	10,0	5,1
mol SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / L	5,0	2,6
Total d'équivalents à séparer (équiv. <sup>-</sup> /L)	10,0	5,1
Voltage de cellule unitaire (Hypothèse)	0,7	0,7
Efficacité du courant (Hypothèse)	0,64	0,64
Charge totale à séparer (Coul./L)	9,6E+05	4,9E+05
É requise pour la séparation (kJ/L)	1054	539
É requise pour la séparation (kWh/L)	0,29	0,15
É requise pour la séparation (kWh/kg total d'acide et de sel à séparer)	0,52	0,46
Cout de la demande énergétique \$/kWh	0,05	0,05
Cout de la séparation (\$/kg séparé)	0,026	0,023
<b>Cout de la séparation (\$/kg glucose)</b>	<b>0,76</b>	<b>0,39</b>



# LISTE DES RÉFÉRENCES

- Agrawal, A. et Sahu, K. K. (2009). An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of hazardous materials*, volume 171, p. 61-75.
- ARI (June 2008). Chromatography. Dans ARI, *Amalgamated Research Inc. Fractal*. <http://www.arifractal.com/smb.htm> (page consultée le mai, 06 2009).
- Asher, D. R. (1956). Sugar Purification by Ion-Exclusion. *Industrial and Engineering Chemistry*, volume 48, numéro 9, p. 1465-1466.
- ASTM E1758-01 (2007) International. Standard test method for determination of carbohydrates in biomass by high performance liquid chromatography. Dans 2008, *Annual book of ASTM standards* p. 1113-1117.
- Bédard, N. (2009). *Essai de concentration d'une solution de sulfate d'ammonium pour l'Université de Sherbrooke, rapport d'expertises et de consultations*. Hydro-Québec, Institut de recherche, Laboratoire des technologies de l'énergie (LTE), Shawinigan, (QC), Canada.
- Bédard, N., Lessard, A. C. et Dansereau, P. (2002). La compression mécanique de la vapeur appliquée à la concentration d'acide chez Nexan. *La maîtrise de l'énergie*, p. 28-30.
- Bélanger, K. (2005). *Controlled depolymerization and decrystallization of cellulose-rich substrates into glucose*. Université de Sherbrooke, Sherbrooke (QC), Canada.
- Bluefire ethanol (Bluefire ethanol. Dans Bluefire ethanol, <http://bluefireethanol.com/technology> (page consultée le 07/21 2009).
- Chornet, E., Chornet, M., Lavoie, J.-M. (2008) Conversion of cellulosic biomass to sugar. US Provisional Patent Application #80685-2 filed Oct 8, 2008.
- Clausen, E. C. et Gaddy, J. L. (1993). *Concentrated sulfuric acid process for converting lignocellulosic materials to sugars*, brevet #US 5 188 673 A.
- Craig, J. B., Sheedy, M., Paleologou, M. et Thompson, R. (1998). Ion exchange technologies for the minimum effluent kraft mill. Dans *CPPA Technical Section Symposium on System Closure II*.
- Curren, M., Foody, B. et Tolan, J. (2007). *Process for producing ammonia and sulfuric acid from a stream comprising ammonium sulfate*, brevet #US 7 632 479 B2.

- D'Amour, R. (2001). *Modèle réactionnel de la dépolymérisation hydrolytique de la cellulose en cellulose microcristalline*. 1-94 p.
- Eco-Tec (Generator acid purification system. Dans sonicode, *Eco-Tec*. [http://www.eco-tec.com/products/generator\\_acid\\_purification.php](http://www.eco-tec.com/products/generator_acid_purification.php) (page consultée le 10/29 2010).
- Farone, W. A. et Cuzens, J. E. (1996a). *Method of producing sugars using strong acid hydrolysis of cellulosic and hemicellulosic materials*, brevet #US 5 562 777 A.
- Farone, W. A. et Cuzens, J. E. (1996b). *Method of separating acids and sugars using ion exchange resin separation*, brevet #US 5 820 687 A.
- Foody, B. et Tolan, J. (2006). *Method of obtaining a product sugar stream from cellulosic biomass*, brevet #US 0023187 A1.
- Foody, B. et Tolan, J. (2009). *Process of removing calcium and obtaining sulfate salts from an aqueous sugars solution description*, brevet #US 0056707 A1.
- Gaddy, J. L. et Clausen, E. C. (1986). *Method of separation of sugars and concentrated sulfuric acid*, brevet #US 4 608 245.
- Gouin, M. (2009). *H2O Innovation*. H2O Innovation, Québec, Canada,
- Goyette, J. et Boucher, S. (2008) Établissement d'une chaufferie centrale à la biomasse forestière: Lignes directrices dans un contexte québécois.
- Groupe SYNOPTIQUE (2004). *Instructions particulières pour la réalisation d'essais d'électrodialyse avec l'acide sulfurique- Document de travail*. Groupe SYNOPTIQUE, Shawinigan, 27 p.
- Gütling (s. d.). KOMParet 50, 100, 200, 400. Dans Veolia Water Solutions & technologies, *Gütling, Case Studies*. <http://www.guetling.com/en/studies/12017.htm> (page consultée le 29 octobre 2010).
- Hach (2002). Sulfate, Méthode 8051. Dans *Modèle DR2500, Spectrophotomètre de laboratoire, Procédures*, p. 1-7.
- Hansen, T. O. (2002). *Chemical and thermal decomposition of ammonium sulphate into ammonia and sulfuric acid*, brevet #US 0234441 A1.
- Heikkila, H., Mantarri, M., Nystrom, M., Lindroos, M., Paananen, H., Puuppo, O. et Koivikko, H. (2006). *Separation process*, brevet #US 0270609 A1.
- Jorissen, J., Breiter, S. M. et Funk, C. (2003). Ion transport in anion exchange membranes in presence of multivalent anions like sulfate or phosphate. *J.Membr.Sci.; Journal of Membrane Science*, volume 213, numéro 1-2, p. 247-261.

- Konarev, A. A., Bezgin, V. M., Shevyrev, N. S., Kozlov, V. E., Nichveeva, L. D. et Solodov, E. N. (1998). Electrodialytic removal of ammonium sulfate from tuberculin solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, volume 34, numéro 11, p. 1232-1235.
- Lavoie, M., Beauchet, R., Berberi, V. et Chornet, M. (2011) Biorefining lignocellulosic biomass via the feedstock impregnation rapid and sequential steam treatment. Dans *Biofuel/ Book4*.
- Lawrence, J. et Russo Jr. (1999). *Method for the separation of acid from sugar*, brevet #US 5 968 362 A .
- Lee, H. J., Oh, S. J. et Moon, S. H. (2003). Recovery of ammonium sulfate from fermentation waste by electrodialysis. *Water research*, volume 37, numéro 5, p. 1091-1099.
- Lee, I., Lee, K., Namgoong, K. et Lee, Y. (2002). The use of ion-exclusion chromatography as approved to the normal ion-exchange chromatography to achieve a more efficient lysine recovery from fermentation broth. *Enzyme and Microbial Technology*, volume 30, p. 798-803.
- Martin, A. D. (1993). *Electrochemical production of sodium hydroxide and sulfuric acid from acidified sodium sulfate solution*, brevet #US 5 230 779 A .
- Mega (2006). Electrodialysis. Dans Mega, Mega. <http://www.mega.cz/electrodialysis.html> (page consultée le Mai, 06 2009).
- The Merck Index, an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*(2001). Merck research laboratories, NJ, USA.
- Miesiac, I. (2005). Removal of Zinc and Iron from spent hydrochloric acid by means of anionic resins. *In. Eng. Chem. Res.*, volume 44, p. 1004-1011.
- Moye, C. J. (1972). Non-aqueous solvents for carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, volume 27, p. 85.
- Newman, D. S. (1999). *Electrolytic sodium sulfate salt splitter comprising a polymeric ion conductor*, brevet #US 5 928 488 A .
- Nurhaslina, B. C. R. (2007). *Separation of hydrochloric acid and glucose using electrodialysis*. Maîtrise en sciences, Universiti Sains Malaysia,
- Oztekin, Y. et Yazicigil, Z. (2007). Recovery of acids from salt forms of sodium using cation-exchange membranes. *Desalination*, volume 212, p. 62-69.
- Paleologou, M., Thompson, R., Berry, R. M., Craig, J. B., Sheedy, M. et Gilliss, T. (1999). *The generator acid purification (GAP) system reduces caustic make-up requirements at kraft mills*. Pulp and Paper Canada, 34-39 p.

- Perry, R. H., Green, D. W. et Maloney, J. O. (1997). Physical and chemical data. Dans *Perry's chemical engineer's handbook*, 7<sup>e</sup> édition, p. 120-123.
- Raucq, D., Pourcelly, G. et Gavach, C. (1993). Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electro-electrodialysis (EED) and electrodialysis on bipolar membrane. *Desalination*, volume 91, numéro 2, p. 163-175.
- Ren, H., Sun, F., Shi, S. et Cong, W. (2008). Ceramic membrane pretreatment of monosodium glutamate isoelectric supernatant to facilitate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> recovery by electrodialysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, volume 83, numéro 7, p. 1027-1033.
- Riffer, R. (1976). *Process for the production of a colorless sugar syrup from cane molasses*, brevet #US 4 046 590.
- Shaw, E. P. et Wilson, W. C. (1983). Separation of fructose, glucose and sucrose in fruit by high performance liquid chromatography using UV detection at 190 nm. *Journal of the science of food and agriculture*, volume 34, numéro 1, p. 109-112.
- Siminiceanu, I., Cotet, I. L., Harasek, M. et Friedl, A. (2005). Study of the ammonium sulfate aqueous solution electrodialysis. *Chem.Ind.Chem.Eng.Q.; Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, volume 11, numéro 4, p. 173-176.
- Siminiceanu, I. et Cotet, I. L. (2005). Electrodialysis of ammonium sulfate solutions: experimental study and mathematical modelling. *Stud.Cercet.Stiint.: Chim.Ing.Chim., Biotechnol., Ind.Aliment.(Univ.Bacau); Studii si Cercetari Stiintifice: Chimie si Inginerie Chimica, Biotehnologii, Industrie Alimentara (Universitatea Bacau)*, volume 6, numéro 2, p. 205-210.
- Siminiceanu, I. et Cotet, I. L. (2006). Exergy consumption mitigation in the electrodialysis of the ammonium sulfate aqueous solutions. *Environ.Eng.Manage.J.; Environmental Engineering and Management Journal*, volume 5, numéro 6, p. 1235-1244.
- Siminiceanu, I., Cotet, I. L., Harasek, M. et Friedl, A. (2005). The exergy consumption in the electrodialysis of ammonium sulfate aqueous solution. *An.Univ.Oradea, Fasc.Chim.; Analele Universitatii din Oradea, Fascicula Chimie*, volume 12, p. 222-229.
- Siminiceanu, I., Cotet, I. et Friedl, A. (2005). Modelling and optimization of ammonium sulfate solution electrodialysis. (II) limiting current density. *An.Univ."Ovidius" Constanta, Ser.: Chim.; Analele Universitatii "Ovidius" Constanta, Seria: Chimie*, volume 16, numéro 2, p. 296-301.
- Strathmann, H. (2004). *Ion-exchange membrane separation processes*, 1st édition. Elsevier, Amsterdam, Boston, 348 p.

- Sugiyama, M., Takatori, Y., Touyama, R., Nakamura, A., Yamauchi, T., Kato, M. et Nakashiba, Y. (1973). *Process for electrodialysis of sugar solutions*
- Sun, Y. et Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, volume 83, p. 1-11.
- Thang, V. H., Koschuh, W., Kulbe, K. D. et Novalin, S. (2005). Detailed investigation of an electrodialytic process during the separation of lactic acid from a complex mixture. *Journal of membrane science*, volume 249, p. 173.
- Tzanetakis, N., Taama, W. M., Scott, K., Varcoe, J. et Slade, R. S. (2002a). Salt splitting with radiation grafted PVDF membranes. *Desalination*, volume 151, p. 275-282.
- Tzanetakis, N., Taama, W. M. et Scott, K. (2002b). Salt splitting in a three-compartment membrane electrolysis cell. *Filtration + Separation*, volume 39, p. numéro 3, p.30-38.
- Von Sivers, M. et Zacchi, G. (1995). A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresource technology*, volume 51, p. 43-52.
- Wahnon, D. (2008). *Method of obtaining and organic salt or acid from an aqueous sugar stream*, brevet #US 7 718 070 B2.
- Walton, S., Van Heiningen, A. et Van Walsum, P. (2010). Inhibition effects on fermentation of hardwood extracted hemicelluloses by acetic acid and sodium. *Bioresource Technology*, volume 101, p. 1935-1940.
- Wood, S. M., Layzell, D. B. (2003A). *A Canadian biomass inventory: feedstocks for a bio-based economy. Final report*. Queen's University, 156 Barrie Street, Kingston, Ontario, Canada.
- Wooley, R., Ma, Z. et Wang, N. H. L. (1998). A nine-zone simulating moving bed for the recovery of glucose and xylose from biomass hydrolyzate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, volume 37, p. 3699-3709.
- Xiang, Q., Kim, S. J. et Lee, Y. Y. (2003). A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis of cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, volume 105-108, p. 337-352.
- Xiang, Q., Lee, Y. Y., Pettersson, P. O. et Torget W., R. (2003). Heterogenous Aspects of Acid Hydrolysis of a-Cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, volume 107, numéro 1-3, p. 505-514.
- Xu, J., Fu, D. et Lu, S. (2009). The recovery of sulfuric acid from the waste anodic aluminum oxidation solution by diffusion dialysis. *Separation and purification technology*, volume 69, p. 168-173.

- Yang, H., Zhang, X. S. et Yuan, W. (2008). Effect of operating parameters on the condensation of ammonium sulfate by electrodialysis. *Chemical Engineering and Technology*, volume 31, numéro 9, p. 1261-1264.
- Zhang, X., Lu, W., Ren, H. et Cong, W. (2008a). Sulfuric acid and ammonia generation by bipolar membranes electrodialysis: transport rate model for ion and water through anion exchange membrane. *Chem.Biochem.Eng.Q.; Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, volume 22, numéro 1, p. 1-8.
- Zhang, X., Lu, W., Yang, P. et Cong, W. (2008b). Application of response surface methodology to optimize the operation process for regeneration of acid and base using bipolar membrane electrodialysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, volume 83, numéro 1, p. 12-19.